

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-211578

(43)Date of publication of application : 29.07.2003

(51)Int.Cl.

B32B 9/00
C08J 7/06
// C08L 67:02

(21)Application number : 2002-014363

(71)Applicant : OJI PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 23.01.2002

(72)Inventor : SAKO TAKASHI
TEJIMA RIE
NAKAGAWA TAKUJI

(54) GAS BARRIER LAMINATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gas barrier laminate excellent in gas barrier properties even when the laminate is left standing over a long period of time in the atmosphere under a high humidity condition, also excellent in the adhesion with another substrate material and suitable as a packaging material.

SOLUTION: In the gas barrier laminate wherein a gas barrier layer is formed on at least the single surface of a support, the gas barrier layer contains at least one kind of a silicic acid condensate selected from an alkali metal silicate and colloidal silica and a lamellar pigment, and an overcoat layer containing a hydrophobic resin is formed on the gas barrier layer.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-211578

(P2003-211578A)

(43)公開日 平成15年7月29日(2003.7.29)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード*(参考)

B 3 2 B 9/00

B 3 2 B 9/00

A 4 F 0 0 6

C 0 8 J 7/06

C 0 8 J 7/06

Z 4 F 1 0 0

// C 0 8 L 67:02

C 0 8 L 67:02

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 21 頁)

(21)出願番号 特願2002-14363(P2002-14363)

(22)出願日 平成14年1月23日(2002.1.23)

(71)出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72)発明者 河向 隆

東京都江東区東雲一丁目10番6号 王子製

紙株式会社東雲研究センター内

(72)発明者 手島 理恵

東京都江東区東雲一丁目10番6号 王子製

紙株式会社東雲研究センター内

(72)発明者 中川 卓治

東京都江東区東雲一丁目10番6号 王子製

紙株式会社東雲研究センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガスバリアー性積層体

(57)【要約】

【課題】 高湿度条件下大気中に長期間放置した場合においても優れたガスバリアー性を有すると同時に、他の基材との密着性にも優れた、包装用材料として好適なガスバリアー性積層体を提供する。

【解決手段】 支持体の少なくとも片面にガスバリアー層が形成されたガスバリアー性積層体において、ガスバリアー層が珪酸アルカリ金属塩あるいはコロイダルシリカから選ばれる少なくとも一種の珪酸縮合物及び平板状顔料を含み、前記ガスバリアー層上に疎水性樹脂を含むオーバーコート層が形成されたガスバリアー性積層体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体の少なくとも片面にガスバリアー層が形成されたガスバリアー性積層体において、ガスバリアー層が珪酸アルカリ金属塩あるいはコロイダルシリカから選ばれる少なくとも一種の珪酸縮合物及び平板状顔料を含み、前記ガスバリアー層上に疎水性樹脂を含むオーバーコート層が形成されたことを特徴とするガスバリアー性積層体。

【請求項 2】 珪酸縮合物が、一般式 $M_2O \cdot nSiO_2$ ($n > 0$, $M = Na, K, Li$) で表される珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウムから選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項 1 記載のガスバリアー性積層体。

【請求項 3】 平板状顔料が、スメクタイト粘土及び雲母族から選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項 1～2 のいずれかに記載のガスバリアー性積層体。

【請求項 4】 疎水性樹脂が、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリルスチレン共重合体、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ナイロン樹脂から選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のガスバリアー性積層体。

【請求項 5】 疎水性樹脂が、カチオン性を示す官能基を有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のガスバリアー性積層体。

【請求項 6】 オーバーコート層にカチオン性の物質が含まれていることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のガスバリアー性積層体。

【請求項 7】 オーバーコート層に酸性物質が含まれることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載のガスバリアー性積層体。

【請求項 8】 酸性物質が、リン酸化合物、硫酸化合物、炭酸化合物、ホウ素化合物、珪酸化合物から選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項 7 記載のガスバリアー性積層体。

【請求項 9】 ガスバリアー層が、珪酸以外の酸性物質を含むことを特徴とする請求項 1～8 記載のガスバリアー性積層体。

【請求項 10】 珪酸以外の酸性物質が、リン酸化合物、硫酸化合物、炭酸化合物、ホウ素化合物から選ばれる少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項 9 記載のガスバリアー性積層体。

【請求項 11】 ガスバリアー層が有機官能基を有する金属アルコキシドの加水分解縮合物を含むことを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載のガスバリアー性積層体。

【請求項 12】 支持体とガスバリアー層の間にアンカー層が存在することを特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載のガスバリアー性積層体。

【請求項 13】 アンカー層が含窒素化合物あるいは高

水素結合性樹脂から選ばれた少なくとも一種以上を含むことを特徴とする請求項 12 記載のガスバリアー性積層体。

【請求項 14】 オーバーコート層上に熱可塑性樹脂層を積層したことを特徴とする請求項 1～13 のいずれかに記載のガスバリアー性積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、各種包装材料、成形材料として好適なガスバリアー性積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】食品などの包装に用いられる包装材料においては、内容物の品質を保護する観点からガスバリアー性、特に酸素、水蒸気、二酸化炭素及び香氣（アロマ、フレーバー）のバリアー性が重要な品質である。このようなバリアー性素材を使用した包装材料は菓子袋、カツオパック、レトルトパウチ、ハムやソーセージなどの肉類包装、魚介類の包装、乳製品の包装、みそ類の包装、茶・コーヒー類の包装、炭酸ガス飲料容器、化粧品、農薬及び医薬品の包装など、多くの分野で利用されている。一方、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）やポリエチレンナフタレート（PEN）などのポリエステル樹脂、ナイロン 6 やナイロン 66 などのポリアミド系樹脂、ポリスチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体などの熱可塑性樹脂は強度、耐熱性、透明性などが優れているため広く包装材料として用いられている。しかし、これらの熱可塑性樹脂からなるフィルムを包装素材として用いる場合、ガスバリアー性が不十分のため、ガスバリアー性を有する熱可塑性樹脂や、アルミ箔、アルミ蒸着フィルム、珪素蒸着フィルムなどと積層して包装材料とする方法が一般的である。

【0003】ガスバリアー性の高い熱可塑性樹脂としては、ポリビニルアルコール（以下 PVA）、ポリエチレンビニルアルコール（EVOH、エチレン-酢酸ビニル共重合体のけん化物）、ポリアルコール（ポリケトン還元物）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）などが挙げられるが、PVA や EVOH のような水酸基による水素結合によってバリアー性を発揮している高水素結合性樹脂は、高湿度（例えば $20^{\circ}\text{C} \cdot 80\% \text{RH}$ 以上）でのバリアー性が急激に低下する問題がある。また、PVDC は高湿度条件下でのバリアー性は優れているが高温時でのバリアー性の低下が大きい。また、PVDC は塩素化合物であるため、焼却時にダイオキシンの発生などの問題が生じるおそれがあり、地球環境問題に対する意識の高まりのため包装材料としての使用を極力控えようとするのが最近の情勢である。

【0004】高湿度条件下での高水素結合性樹脂のガスバリアー性向上の方法として、高水素結合性樹脂に無機層状化合物を加えたガスバリアー層（特開平 7-251

489号公報)が示されている。しかし、この技術で得られるガスバリアー層は、高水素結合性樹脂が親水性の極性基を有し、この極性基が水分子と水素結合することにより、樹脂自体が膨潤しやすい。膨潤した分子鎖の中は酸素分子が通りやすいため、ガスバリアー性が悪化する。従って、無機層状化合物の添加されているものの、高湿度条件下における満足すべきガスバリアー性を得ることはできない。また、高湿度条件下でのガスバリアー性を向上させるため無機層状化合物の配合量を増やすと、ガスバリアー層の透明性が低下、曇り度(ヘーズ)が大きくなり、包装材料として限られた分野でしか使用できなくなる。

【0005】また、珪酸アルカリ金属塩溶液によりガスバリアー層を形成する従来技術がある。例えば、珪酸アルカリ金属塩溶液とカップリング剤からなる水性液を重合体成形品の表面に塗布して薄膜を形成させてガスバリアー性積層体を得る方法(特開平8-238711号公報)や、珪酸ナトリウム水溶液と珪酸リチウム水溶液を混合し、この混合物からガスバリアー素材を得る方法が挙げられる(特開平7-18202号公報)。前者は蒸着などの操作を施すことなく、ガスバリアー性積層体を安価に製造できる利点があるが、ガスバリアー性が未だ不十分な場合があり、また塗膜強度や耐水性が劣るという問題が残る。また後者のような珪酸アルカリ金属塩を主剤としたガスバリアー層は、珪酸アルカリ金属塩被膜の耐水性不足、及びクラック発生の問題を、完全に解決しているとは言い難い。

【0006】一方、金属アルコキシドの加水分解によりガスバリアー層を形成する従来技術がある。例えば、特許第2556940号公報には、アルコキシシラン、シランカップリング剤及びポリビニルアルコールを含有する組成物を重縮合し、主成分が直鎖状ポリマーよりなる複合ポリマーからガスバリアー性積層フィルムを形成する技術が記載されている。しかしこの方法でも、高湿度条件下におけるガスバリアー性については満足のいく結果が得られていない。

【0007】更に特開平11-129379号公報には、無機層状化合物と樹脂と金属アルコキシドの加水分解物からなるガスバリアー性積層体が記載されている。この方法は、無機層状化合物と樹脂を主剤とした塗料に、金属アルコキシドの加水分解物を更に添加するものであるが、後添した金属アルコキシドの加水分解物は樹脂と急激に縮合、ランダムな3次元網目構造をとるようになり反応が進行するため、このように形成されたガスバリアー層はポーラスなものとならざるを得ず、無機層状化合物が添加されていても高バリアー性は期待できない。

【0008】本発明者らは、珪酸縮合物を用いたガスバリアー層について鋭意検討した。珪酸縮合物とは、珪酸アルカリ金属塩、もしくはコロイダルシリカのことをさす。珪酸アルカリ金属塩は別名水ガラスと呼ばれ、珪酸

ナトリウム、珪酸リチウム、珪酸アンモニウムなどが挙げられる。コロイダルシリカは、珪酸アルカリ金属塩からイオン交換樹脂を用いて脱アルカリ処理したのち縮合させコロイダル粒子としたものに代表される。

【0009】珪酸アルカリ金属塩やコロイダルシリカは、その一次粒子がナノメートル以下あるいはナノメートルレベルの超微粒子であり、溶液中ではモノマー、ダイマー、トリマー、オクトマーなどと、これらが縮合したオリゴマーなどを数多く含んでおり、これら粒子は反応性の官能基を表面に有し、被膜形成時に各粒子が敷き詰められるだけでなく、乾燥すると縮合反応を起こして均一なバリアー性の膜を作る。

【0010】本発明者らは、鋭意検討の結果、珪酸縮合物と平板状顔料を組み合わせによりガスバリアー層のクラック発生を防止したガスバリアー性積層体(特開2001-336507号公報)を出願した。しかし、珪酸縮合物と平板状顔料だけでは、高温高湿で長期に保持された場合に耐水性が不足し、支持体からの剥がれ脱落やクラックなどが発生する場合があります、使用条件に制約があった。

【0011】この問題について更に検討した結果、珪酸縮合物と反応して縮合を促進する含窒素化合物を用い、ガスバリアー層の耐水性と支持体への密着性が向上したガスバリアー性積層体を得た(特願2000-067858号)。しかし、珪酸縮合物の膜は無機質であるため、硬く、傷がつきにくいという利点があるが、一方で、包装用材料として使用する場合、使用用途によっては耐屈曲性が不足する場合があります。また、珪酸縮合物として珪酸アルカリ金属塩を使用する場合、珪酸アルカリ金属塩が強アルカリ性であるため、空気中の水分や炭酸ガスを吸収して塗膜が白変(白華現象)し、外観が損なわれるという欠点を有する。

【0012】そこで本発明者らは、珪酸縮合物を含むガスバリアー層上に、更に高水素結合性樹脂を含むオーバーコート層を設けて柔軟性を付与し、塗膜の白変が低減されたガスバリアー性積層体を提案した(特願2000-220059号)。しかし、上記ガスバリアー性積層体においても、白華現象の防止は完全ではなく、更に、高湿度条件下でのガスバリアー性は短時間においては十分であるが、高湿度下で長時間(24時間以上)経過した後には不十分であった。更に本発明者らは、白華現象の防止のために、バリアー層中あるいは水素結合性樹脂を含む第二のガスバリアー層中に酸性物質を含ませることで、白華現象あるいは高湿度、長時間における酸素バリアー性に良好なガスバリアー性積層体を提案した。このようにして得られたガスバリアー性積層体は、通常そのままの形態では包装用積層体として使用されることは少なく、その多くは他のフィルムや積層体、紙、アルミ箔(これら全てを含めて他の基材とここでは称す)と積層して使用される。他の基材と積層させる目的

は、ヒートシール適性を向上させたり、包装体としての強度を上げたり、バリアー性を更に向上させるためなどである。積層方法としては、ガスバリアー性積層体と他の基材を接着剤を介して接着する方法（ドライラミネート）や、また、他の基材が熱可塑性樹脂からなる場合には、該熱可塑性樹脂をガスバリアー性積層体上に押し出しながら積層（押出ラミネート）する方法、また他の基材をガスバリアー性積層体に熱圧着させながら積層させる等の公知の方法がある。他の基材と積層される場合には、該基材とガスバリアー性積層体の密着強度が包装体として用いる際に非常に重要である。密着強度が弱い場合は、他の基材とガスバリアー性積層体の間で剥離（デラミ）が発生して外観を著しく損ねたり、包装されたものを開封する時に、開封しづらくなるといった問題が発生する。しかしながら、珪酸縮合物を含むガスバリアー層を有するガスバリアー性積層体は、他の基材との密着強度が弱くなる傾向があることが判明した。

【0013】そこで本発明者らは、前記密着強度の向上について鋭意検討したところ、珪酸縮合物を含むガスバリアー層上に、疎水性樹脂を含むオーバーコート層を設けることで、他の基材との密着強度が強くなることを見出した。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高湿度条件下大気中に長期間放置した場合においても優れたガスバリアー性を有すると同時に、他の基材との密着性にも優れた、包装用材料として好適なガスバリアー性積層体を提供するものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するために以下の方法をとる。

【0016】即ち、本発明の第1は、支持体の少なくとも片面にガスバリアー層が形成されたガスバリアー性積層体において、ガスバリアー層が珪酸アルカリ金属塩あるいはコロイダルシリカから選ばれる少なくとも一種の珪酸縮合物及び平板状顔料を含み、前記ガスバリアー層上に疎水性樹脂を含むオーバーコート層が形成されたガスバリアー性積層体である。

【0017】本発明の第2は、珪酸縮合物が、一般式 $M_2O \cdot nSiO_2$ （ $n > 0$ 、 $M = Na$ 、 K 、 Li ）で表される珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウムから選ばれた少なくとも一種以上である本発明の第1記載のガスバリアー性積層体である。

【0018】本発明の第3は、平板状顔料が、スメクタイト粘土及び雲母族から選ばれた少なくとも一種以上である本発明の第1～2のいずれかに記載のガスバリアー性積層体である。

【0019】本発明の第4は、疎水性樹脂が、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリルスチレン共重合体、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ナイロン樹脂から

選ばれた少なくともいずれか一種以上である本発明の第1～3のいずれかに記載のガスバリアー性積層体である。

【0020】本発明の第5は、疎水性樹脂が、カチオン性を示す官能基を有する本発明の第1～4のいずれかに記載のガスバリアー性積層体である。

【0021】本発明の第6は、オーバーコート層にカチオン性の物質が含まれている本発明の第1～5のいずれかに記載のガスバリアー性積層体である。

【0022】本発明の第7は、オーバーコート層に酸性物質が含まれる本発明の第1～6のいずれかに記載のガスバリアー性積層体である。

【0023】本発明の第8は、酸性物質が、リン酸化合物、硫酸化合物、炭酸化合物、ホウ素化合物、珪酸化合物から選ばれた少なくともいずれか一種以上である本発明の第7記載のガスバリアー性積層体である。

【0024】本発明の第9は、ガスバリアー層が、珪酸以外の酸性物質を含む本発明の第1～8記載のガスバリアー性積層体である。

【0025】本発明の第10は、珪酸以外の酸性物質が、リン酸化合物、硫酸化合物、炭酸化合物、ホウ素化合物から選ばれた少なくともいずれか一種以上である本発明の第9記載のガスバリアー性積層体である。

【0026】本発明の第11は、ガスバリアー層が有機官能基を有する金属アルコキシドの加水分解縮合物を含む本発明の第1～10のいずれかに記載のガスバリアー性積層体である。

【0027】本発明の第12は、支持体とガスバリアー層の間にアンカー層が存在する本発明の第1～11のいずれかに記載のガスバリアー性積層体である。

【0028】本発明の第13は、アンカー層が含窒素化合物あるいは高水素結合性樹脂から選ばれた少なくともいずれか一種以上を含む本発明の第12記載のガスバリアー性積層体である。

【0029】本発明の第14は、オーバーコート層上に熱可塑性樹脂層を積層した本発明の第1～13のいずれかに記載のガスバリアー性積層体である。

【0030】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳述する。本発明におけるガスバリアー層とは、珪酸アルカリ金属塩あるいはコロイダルシリカから選ばれる少なくとも一種以上の珪酸縮合物と、平板状顔料を含むものである。

【0031】珪酸縮合物のうち、珪酸アルカリ金属塩とは $M_2O \cdot nSiO_2$ （ M はアルカリ金属、 $n > 0$ ）で表される化合物である。通常は濃厚水溶液として取り扱われる。アルカリ金属 M は、リチウム、ナトリウム、カリウム等である。また、本発明においては、アンモニウムなどのカチオン性イオンも M の範疇に含まれるものとする。 n はモル比ともいい、0.5～10程度の範囲が

好適である。モル比 0.5 未満では珪酸の縮合による膜形成能が低下したり、アルカリ金属塩の含有量が多すぎるため、耐水性、耐湿性が低下する場合が多く、白華現象も起きやすい。また、モル比が 1.0 を越えた場合には、クラックの発生などの塗工面の不具合が発生する恐れがある。

【0032】尚、モル比が 1.0 を越える高モル比の珪酸アルカリ金属塩は一般には市販されていないが、但し、無定形シリカやコロイダルシリカに各種アルカリ金属水酸化物を添加して溶解する方法や、市販の珪酸アルカリ金属塩に、無定形シリカやコロイダルシリカを溶解する方法にて調製することが可能であり、このように調製された珪酸アルカリ金属塩も本発明では使用可能である。高モル比の珪酸アルカリ金属塩を使用する場合は、特定の形状をした非常に薄い平板状顔料を使用したり、0.5 μm 以下の極薄膜を形成するとこにより、薄膜厚さ方向の収縮が表面の収縮と同程度になるようにすると、クラックは発生しにくくなる。

【0033】珪酸縮合物のうちコロイダルシリカは、珪酸ナトリウムを無機酸で中和したり、シリコンエステルやシリコンハライドを加水分解することによって得ることができる。また、珪酸ナトリウムなど珪酸アルカリ金属塩をカチオンイオン交換樹脂層に通した後、アルカリで pH を調整し、その後加熱してコロイダルシリカの核を生成し、その液に更に上記カチオン交換樹脂層を通した珪酸ナトリウム液をゆっくりと滴下することにより得られる。滴下の速度を急激にすると縮合が急激に進み、アグリゲーションが発生しポーラスな構造となるため好ましくない。ゆっくりと滴下することにより核表面のシラノール基に順次モノマーがデポジットして粒子が成長する。pH を適度に調整し、滴下速度をゆっくりとすることでコロイダルシリカを数 nm から数 μm の任意の大きさまで成長させることができる。本発明で用いるコロイダルシリカの粒子径は数 nm ～数百 nm の範囲が好ましい。また、異なる粒子径のコロイダルシリカを組み合わせる使用することにより、充填率を大きくすることもできる。

【0034】コロイダルシリカは、珪酸アルカリ金属塩と比較すると、成膜性やガスバリアー性に劣る場合がある。その場合、コロイダルシリカにアルカリ金属塩を添加してコロイダルシリカの表面のシロキサン結合を開裂させることで成膜性とガスバリアー性を向上させることができる。

【0035】本発明に使用する珪酸縮合物としては、珪酸アルカリ金属塩とコロイダルシリカでは、ガスバリアー性の面だけから考えると、珪酸アルカリ金属塩がより好ましい。珪酸アルカリ金属塩としては、アルカリ金属がナトリウムである珪酸ナトリウムの場合、モル比 0.5 のオルト珪酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 1/2 \text{SiO}_2$ あるいは Na_4SiO_4)、モル比 0.67 のセスキ珪

酸ナトリウム ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ あるいは $\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$)、モル比 1 のメタ珪酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ あるいは Na_2SiO_3)、モル比 2 の二珪酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ あるいは $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)、モル比 4 の四珪酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ あるいは $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ 、別名：珪酸ソーダ 4 号) などがある、また、日本工業規格 JIS-K-1408 で定められた珪酸ソーダ 1 号 (モル比 2)、2 号 (モル比 2.5)、3 号 (モル比 3)、メタ珪酸ナトリウム 1 種、メタ珪酸ナトリウム 2 種がある。

【0036】アルカリ金属がカリウムである珪酸カリウムにおいてもその組成は種々なものがあるが、一例としてメタ珪酸カリウム ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$)、四珪酸カリウム ($\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、別名二珪酸水素カリウム) が挙げられる。アルカリ金属がリチウムである珪酸リチウムは、オルト珪酸リチウム ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 1/2 \text{SiO}_2$)、メタ珪酸リチウム ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$)、3.5 珪酸リチウム、7.5 珪酸リチウム ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 7.5 \text{SiO}_2$) などがある。また、例えばテトラメチルアンモニウムイオンをカウンターイオンとする珪酸アンモニウムのようなアンモニウム塩も、本発明においては珪酸アルカリ金属塩の範疇とする。

【0037】これら珪酸アルカリ金属塩は、モル比によって縮合度が異なり、粒子径も異なってくる。その大きさはモル比が小さくなると液中への溶解度が大きくなるなどして明確に決めることはできないが、動的光散乱法から類推すると数 nm 以下のものが大部分であり、ガスバリアー層として密にパッキングすることができる。これら珪酸アルカリ金属塩は、二種類以上混合して使用してもかまわないし、珪酸アルカリ金属塩とコロイダルシリカを二種類以上混合して使用してもかまわない。また、成膜性を上げるためにアルカリ金属塩を加えて使用してもかまわない。

【0038】本発明のガスバリアー層中に平板状顔料が存在することにより、ガスバリアー層の体積の収縮に対する抵抗力 (クラック防止) を向上させることができる。このような概念はプラスチック成形の分野にある。例えば、ガラス繊維をプラスチックに混練することにより、衝撃が加わった際に破壊に至るクレーズの発生を防止し強化プラスチックとする方法がとられている。本発明でも、平板状顔料を混入することで珪酸縮合物の縮合に伴うクラックの発生を防止し、珪酸縮合物からなる膜の強度を高めるものとして行うことができる。このような効果を得ることは、炭酸カルシウムに代表される球状顔料では難しく、平板状顔料に特有な効果である。また、平板状顔料は比表面積が大きく、その表面は親水性であるため、平板状顔料の表面に接している珪酸縮合物のシラノール基は縮合することができない。結果として、大きな比表面積を持つ平板状顔料が珪酸の縮合を阻害してクラックを防止しているとも考えられる。

10

20

30

40

50

【0039】また、平板状顔料は、珪酸縮合物の縮合に伴う収縮によるクラック発生の防止という効果のみならず、ガスバリアー性の向上に対して特異な効果をもたらす。平板状顔料とは、おおむね平板性を有する顔料であり、本発明においては、その長径と厚みの比（アスペクト比）が5以上のものをさす。本発明ではガスバリアー層に珪酸縮合物と平板状顔料を配合し、平板状顔料をガスバリアー層中に魚鱗状に敷き詰めることによりガスの進入を防止するものである。平板状顔料は無機物で結晶性を有するものであり、その平面方向から厚み方向にはガス分子が透過することがない。本発明ではこのような平板状顔料を敷き詰め、平板状顔料が層の厚み方向に幾重にも積み重なることにより、透過しようとするガス分子が平板状顔料を迂回して透過する、いわゆる曲路効果が発揮される。従って、汎用の顔料である炭酸カルシウムのような球形に近い形状の顔料を使用した場合と比較すれば数倍優れたガスバリアー性を得ることができる。このような平板状顔料は、単位結晶層が互いに積み重なって層状構造を有している無機層状化合物が好ましい。

「層状化合物」とは、層状構造を有する化合物ないし物質であり、「層状構造」とは、原子が共有結合等によって強く結合して密に配列した面が、ファンデルワールス力等の弱い結合力によって平行に積み重なった構造やイオンで結合した平板性の高い顔料をいう。

【0040】本発明に用いる平板状顔料としては、第1にはフィロケイ酸塩鉱物が挙げられる。フィロケイ酸塩鉱物に属するものは板状又は薄片状であり明瞭な劈開性を有し、雲母族、パイロフィライト、タルク（滑石）、緑泥石、セプテ緑石、蛇紋石、スチルプノメレーン、粘土鉱物などがある。これらの中でも産出される時の粒子が大きく産出量が多い鉱物、例えば雲母族やタルクが好ましい。雲母族には、白雲母（マスコパイト）、絹雲母（セリサイト）、金雲母（フロコパイト）、黒雲母（バイオタイト）、フッ素金雲母（人造雲母）、紅マイカ、ソーダマイカ、バナジンマイカ、イライト、チンマイカ、パラゴナイト、ブリティル雲母などが挙げられる。もちろん、組成的にはタルクに類似する合成雲母などの合成品も本発明の範疇に含める。合成雲母には、フッ素金雲母、カリウム四珪素雲母、ナトリウム四珪素雲母、ナトリウムテニオライト、リチウムテニオライトなどが挙げられる。合成雲母には不純物が少なく、またアスペクト比の大きい雲母を選択できるという利点がある。雲母の合成方法は、水熱合成法（加圧加湿条件下で合成する方法）、固相反応法（タルクとケイフッ化アルカリ500～800℃で数時間、固相反応させる方法）、熔融法（シリカ、アルカリ、フッ素を含む原料を約1500℃の高温で熔融化して合成する方法）などが挙げられるが、純度、結晶化度、コストの面で熔融法が好ましい。

【0041】カオリンなどの粘土鉱物も一般的には平板結晶といわれているが、結晶一個をとれば平板の部分

あるが全体としては粒状である。しかし、カオリンのうち、意識的に結晶層を剥離し平板になるように切りだしたデラミカオリンなどは本発明に用いることができる。デラミカオリン等を顔料として使用した場合、ガスバリアー層に用いる顔料の粒子径は膜厚に対応して小さくする必要がある場合があり、これら顔料をボールミル、サンドグラインダー、コボルミル、ジェットミルなどの粉碎機で粉碎分級して所望の大きさにそろえる必要がある。

【0042】本発明に用いる平板状顔料の第2は、積み重なった構造やイオンで結合した平板性の高い、いわゆる無機層状化合物である。無機層状化合物の具体例としては、グラファイト、リン酸塩系誘導体型化合物（リン酸ジルコニウム系化合物）、カルコゲン化合物〔式MX₂で表わされるジカルコゲン化合物が例示される。ここで、MはIV族（Ti、Zr、Hf）、V族（V、Nb、Ta）又はVI族（Mo、W）の元素を、Xはカルコゲン（S、Se、Te）を示す。〕が挙げられる。

【0043】本発明に用いる平板状顔料の第3として、スメクタイト族、バーミキュライト族、などの粘土鉱物を挙げることもできる。より具体的には、ディッカイト、ナクライト、スメクタイト、ハロイサイト、アンチゴライト、クリソタイル、パイロフィライト、テトラシリリックマイカ、ナトリウムテニオライト、リチウムテニオライト、マーガライト、バーミキュライト、ザンソフィライト、緑泥石、等を挙げることもできる。また、層状ポリ珪酸塩である、カネマイト、マカタイト、アイラアイト、マカディアイト、ケニアイト等も挙げることができる。このような平板状顔料も無機層状化合物と呼ばれることもある。また、これらの合成品でもかまわない。合成スメクタイトにはナトリウムヘクトライト、リチウムヘクトライト、サポナイトなどが挙げられる。これらは水熱合成や熔融法によって合成することができる。

【0044】このうちスメクタイト粘土は特に好ましい。スメクタイト粘土は三層構造の結晶からなっており、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロライト、サポナイト、鉄サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンサイト、ヘクタイトなどが知られている。また、モンモリロナイトを主成分とし他の成分を含む鉱物であるベントナイトや酸性白土などもスメクタイト粘土の範疇に入る。

【0045】これらのスメクタイト粘土は、淡黄色あるいは白色の微粉末であり、その大きさは数nm～数μmで、水中で膨張し独特のコロイド構造を作る。例えば、モンモリロナイトは、二つのシリカの間にアルミナ層がサンドイッチされた三層構造を一単位とし、このフレークが水を介して連なっており、水溶液中ではフレーク間の水のため、フレークはバラバラとなる。

【0046】また、一般にスメクタイト粘土は水中に分

散させると容易にコロイド状分散液、即ちゾルを形成するが、濃度が増すにつれてゲルを形成しやすくなり、顕著なチキソトロピー性を示す。このため、高濃度のスメクタイト粘土分散液を調製することが難しい。このような場合、解膠剤を添加すると安定した流動分散液（ゾル）となり塗料粘度が低下するため好ましい。解膠剤としては、多価リン酸塩、例えばヘキサメタリン酸塩、ポリリン酸塩（ピロリン酸ナトリウム等）が例示できる。特にピロリン酸ナトリウムは性能／価格比に優れ好ましい。

【0047】平板状顔料の粒子径は10 nmから10 μmの間にあるものが好適であり、より好ましくは10 nmから5 μm程度である。10 nm未満であると平板性が有効に働かず、塗工層の乾燥中に支持体に平行に並ぶことが難しく、曲路効果を示しにくい。一方10 μmを越えるとヘーズの上昇等の外観不良の原因となったり、や珪酸縮合物の成膜性が低下するため好ましくない。

【0048】また、本発明に使用可能な平板状顔料は、ガスバリアー性積層体の透明性の点からは、粒径1 μm以下であることが好ましい。更にガスバリアー性積層体がフィルムであり、特に透明性が重要視される用途（例えば食品用途）に用いる場合には、この粒径は0.5 μm以下であることが更に好ましい。また、この透明性は、波長500 nmの全光線透過率で、80%以上（更に好ましくは85%以上）、ヘーズが0.5～10%の範囲内であることが好ましい。このような透明性は、例えば、市販の分光光度計（島津自記分光光度計UV-3100PC型：（株）島津製作所製）で好適に測定することが可能である。

【0049】平板状顔料は、おおむね平板性を有する顔料であり、本発明では特にその長径と厚みの比であるアスペクト比が5以上であるものをさす。ガスバリアー性の向上の面からは前記アスペクト比が20以上であることが更に好ましい。上記アスペクト比が20未満では、曲路効果が小さく、その用途によってはガスバリアー性の発現が不十分となる場合がある。一方アスペクト比が5000を越える平板状顔料を得ることは技術的に難しく、また経済的にも高価なものとなるので、製造容易性の点から、アスペクト比は5000以下であることが好ましい。

【0050】平板状顔料のアスペクト比は、顔料の粒子径及び厚さを測定して求めることができる。本発明においては、粉体状の顔料を、透過型電子顕微鏡や走査型電子顕微鏡を用いて直接観察し、その平均粒子径を求めた。粒子の厚みは、電子顕微鏡の視野にある鱗片以外の棒状に見える粒子を探し、厚みとして測定した。この測定方法は雲母族のような非膨潤性雲母の粒子径と厚さを求めるのに好適である。尚、平板状顔料の粒子径は、光散乱法の測定装置により平均粒子径を測定することも可能である。また、粒子の厚みを求めるには、平板状顔料

を含む塗料によって塗膜を形成後、その塗膜面を垂直に切断、断面を顕微鏡観察して厚さを測定することも可能である。この測定方法はモンモリロナイトやスメクタイトのような水膨潤性粘土鉱物などの粒子径と厚さを求めるのに特に好適である。

【0051】ガスバリアー層における珪酸縮合物と平板状顔料の比率は状況に応じて任意に決定できる。平板状顔料の場合、例えばモンモリロナイトなどスメクタイト粘土はその平板性と表面電荷のため容易に被膜を作ることができる。もちろんその被膜の強度は弱く耐水性は少ないため、珪酸縮合物で補強する必要がある。一方、珪酸縮合物も単独では、その被膜は縮合に伴いクラックが発生しやすいが、平板状顔料を添加することでクラックの発生を大幅に少なくすることができる。このように、珪酸縮合物と平板状顔料は互いにその欠点を補う働きをしている。このため珪酸縮合物と平板状顔料の比は広範囲の割合をとることが可能である。珪酸縮合物と平板状顔料の比は質量配合比で99/1～10/90程度が好ましく、好ましくは99/2～20/80で、より好ましくは99/3～30/70である。平板状顔料の比率が1質量%未満になるとクラック防止の効果が小さくなる。また平板状顔料の比率が90質量%を越えて大きくなるとガスバリアー性が低下する。

【0052】ガスバリアー層のクラック発生や、白華現象を防止したりするため、また、ガスバリアー性を更に向上させ、印刷適性やラミネート適性を付与するため等の理由により、ガスバリアー層の上に、オーバーコート層を設けることができる。ところで、ポリビニルアルコール等、水酸基を有する親水性樹脂は、ガスバリアー性に優れるため、オーバーコート層として用いた場合、ガスバリアー性積層体全体のガスバリアー性が向上すると考えられた。しかし、このような親水性樹脂によるオーバーコート層は、前述の珪酸縮合物と平板状顔料からなるガスバリアー層との密着性が低いことが判明した。特に、30℃80%のような高湿度雰囲気下に長時間保持された場合、極端に密着強度が低下することが判明した。これは、前記ガスバリアー層とオーバーコート層の接着強度は、ガスバリアー層の珪酸縮合物と、オーバーコート層のポリビニルアルコール等との水素結合によるものであるが、水分の存在によってこの水素結合が切れ、密着強度が低下するものと推察した。また、前記ガスバリアー層の表面にはSiOH基は少なく、Si-O-Si結合が多く分布しているため、ポリビニルアルコールのような親水性樹脂との密着性が低くなるものと推察した。

【0053】そこで、本発明者らは、従来使用していた親水性樹脂に代えて、スチレン-ブタジエンラテックス等の疎水性樹脂を用いてオーバーコート層を形成すると、ガスバリアー層との密着性強度が飛躍的に向上することを見出した。更に、カチオン性を示す疎水性樹脂を

使用すると高湿度条件下での密着強度も大きく向上することを見出した。これは珪酸縮合物を含むガスバリアー層表面がアニオン性であるためカチオン性物質とイオン結合により強く接着したものと推測される。また、ガスバリアー層表面にある少量の SiOH や SiO^- とカチオン性樹脂がイオン結合あるいはカチオン成分である窒素原子と共有結合($\text{SiO}-\text{N}$)を形成しているために密着強度が向上したものと推測される。

【0054】本発明でオーバーコート層に使用する疎水性樹脂とは、成膜性が良好、かつその膜が耐水性を示すものである。より具体的には、本発明における疎水性樹脂とは、以下に示した3条件の少なくともいずれか1条件を満たすものをさすものとする。即ち、第1の条件は、樹脂の形成する被膜表面の 20°C における水の接触角(水滴を落として10秒後の値とする)が 45° 以上のものである。より好ましくは 60° 以上、更に好ましくは 75° 以上である。また、第2の条件は、成膜された樹脂膜の、 20°C の水に対する溶解度が3%(質量基準)以下のものを示すものとする。より好ましくは2%以下、更に好ましくは1%以下である。また、第3の条件は、成膜された 20μ 厚さ樹脂膜の高湿度条件下における透湿度が、 $500\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ (JIS Z0208の 40°C 90%条件)以下であるものを示すものとする。より好ましくは $400\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 以下、更に好ましくは $300\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ 以下である。疎水性樹脂の具体例としては次のものが挙げられる。即ち、スチレン-ブタジエン系共重合体、アクリル-スチレン系共重合体、メタクリレート-ブタジエン系共重合体、アクリルニトリル-ブタジエン系共重合体、アクリルエステル系共重合体、ポリエステル系樹脂(ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなど)、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系共重合体(ナイロン6、ナイロン66など)、ポリカーボネート系共重合体、ポリオレフィン系重合体、 α -オレフィン-不飽和カルボン酸共重合体、(変性)ロジン樹脂、(変性)テルペン樹脂、及びカチオン変性ポリウレタン樹脂、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体、第3級窒素含有アクリル系樹脂等などのカチオン樹脂(カチオン樹脂については、特開平8-90898号公報、特開昭63-162275号公報、特開昭62-148292号公報参照)等である。

【0055】また、これらの樹脂を他の官能基を有するモノマーで変性したものも好適に使用される。変性するモノマーの例を挙げると、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの不飽和カルボン酸；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、フテントリカルボン酸などの不飽和多価カルボン酸；マレイン酸モノエチル、イタコン酸モノメチルなどのエチレン性不飽和多価カルボン酸の部分エステル化物；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メ

タ)アクリル酸 n -アミル、(メタ)アクリル酸イソアミル、(メタ)アクリル酸 n -ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸 n -オクチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピルなどの(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリロニトリルなどのシアノ基含有エチレン性不飽和化合物；

(メタ)アクリル酸グリシジルなどのエチレン性不飽和酸のグリシジルーエーテル；アリルグリシジルーエーテルなどの不飽和アルコールのグリシジルーエーテル；(メタ)アクリルアミド、 N -メチロール(メタ)アクリルアミド、 N -ブトキシメチル(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド系化合物などが用いられる。尚、二種類以上のモノマーを使用して変性することもできる。

【0056】本発明でオーバーコート層として使用する疎水性樹脂としては、カチオン性を示す官能基を有する疎水性樹脂が更に好ましい。最も好ましいカチオン性を示す官能基としては含窒素官能基である。具体的な樹脂としては、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂などが挙げられる。また、(メタ)アクリロニトリルなどのシアノ基含有エチレン性不飽和化合物や(メタ)アクリルアミド、 N -メチロール(メタ)アクリルアミド、 N -ブトキシメチル(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド系化合物などのカチオン性を有するモノマーで変性された樹脂、例えばスチレン-ブタジエン共重合体、アクリル-スチレン共重合体、メタクリレート-ブタジエン系共重合体、アクリルニトリル-ブタジエン系共重合体、アクリルエステル系共重合体、ポリエステル系樹脂などのカチオン変性樹脂あるいは両性(カチオン性官能基とアニオン性官能基を両方有するもの)変性樹脂も好適に使用される。

【0057】また、前述の疎水性樹脂に、カチオン性化合物を加えることでガスバリアー層との耐湿接着強度を向上させることができる。疎水性樹脂に添加できるカチオン性化合物の例としては以下の通りである。即ち、カチオン性化合物としては、ポリイミン系化合物が挙げられる。ポリイミン系化合物の一例としては、ポリエチレンイミン、アルキルあるいはシクロペンチル変性ポリエチレンイミン、エチレン尿素のイミン付加物、ポリ(エチレンイミン-尿素)及びポリアミンポリアミドのエチレンイミン付加物、又は、これらのアルキル変性体、アルケニル変性体、ベンジル変性体、もしくは、脂肪族環状炭化水素変性体、ポリアミドイミド、ポリイミドワニスからなる群より選ばれたポリイミン系化合物(ポリアルキレンイミン系化合物)がある。本発明で使用されるポリアルキレンイミンとしては、ポリエチレンイミン及びポリプロピレンイミンが好ましく、特にポリエチレンイミンが好ましい。これらのポリアルキレンイミンは単独で使用しても、また酢酸、 p -トルエンスルホン酸、硫酸、塩酸等との塩を形成して使用してもよい。

【0058】また、カチオン性化合物としては、ポリアミン系化合物が挙げられる。ポリアミン系化合物としてはポリアルキレンポリアミンがある。例えばポリエチレンポリアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミンなどの化合物である。また同様の効果を示すものとしては、ポリアミドのポリエチレンイミド付加物などの化合物などのポリアミド、ヒドラジン化合物、ポリアミンポリアミドのエピクロロヒドリン付加物（炭素数3～10の飽和二塩基性カルボン酸とポリアルキレンポリアミンとからポリアミドをエピクロロヒドリンと反応させて得られる水溶性でカチオン性の熱硬化性樹脂）などのポリアミンアミド化合物更に、尿素、チオ尿素、グアニル尿素、メチル尿素、ジメチル尿素などの尿素化合物も本発明においてはアミン系化合物の範疇とする。

【0059】更に、カチオン性化合物としては、アミン系化合物が挙げられる。アミン系化合物としては第1級アミン化合物、第2級アミン化合物、第3級アミン化合物、及び第4級アンモニウム塩化合物のいずれであってもよく、また、有機モノアミン及び有機ポリアミンのいずれであってもよい。更に有機アミン化合物は、アミノ基以外の異種官能基、例えばエポキシ基、ヒドロキシル基、カルボン酸基、ニトリル基などを有するものを包含する。変性アミン化合物としては、モノエポキシ化合物やジエポキシ化合物などのエポキシ基を有する化合物とアミン化合物の付加物、エチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなどのヒドロキシル基を有する化合物とアミン化合物の付加物、アクリルニトリルとアミン化合物のマイケル付加物、フェノール化合物とアルデヒド化合物とアミン化合物のマニッヒ反応で得られる付加物などが挙げられる。上記のような変性には、1) アミン化合物の有する刺激臭や皮膚刺激性などの毒性を低下させること、2) アミン化合物の粘度を低下させること、及び3) 分子量を大きくし秤量誤差を小さくすることなどの効果がある。アミン化合物の変性の程度には、特に制限はない。

【0060】本発明に用いられるアミン系化合物を更に具体的に例示すれば下記の通りである。

1) 脂肪族ポリアミン（ポリアルキレンポリアミン）又はモノアミン：エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、イミノビスプロピルアミン、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、アミノエチルエタノールアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、メンタンジアミン-3、N-アミノエチルピペラジン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、トリエチレンジアミン、ポリビニルアミン、ステアリアルアミン、ラウリルアミンなど。

2) 芳香族ポリアミン又はモノアミン：m-フェニレンジアミン、4, 4'-メチレンジアニリン、ベンジジン、ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-チオジアニリン、ジアニシジン、2, 4-トルエンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-(o-トルイジン)、o-フェニレンジアミン、メチレンビス(o-クロロアニリン)、m-アミノベンジルアミン、アニリンなど。

3) 芳香族環基を有する脂肪族ポリアミン又はモノアミン：メタキシリレンジアミン、テトラクロロキシレンジアミン、トリメチルアミノメチルフェノール、ベンジルジメチルアミン、α-メチルベンジルジメチルアミンなど。

4) 第2級アミン：N-メチルピペラジン、ピペリジン、ヒドロキシエチルピペラジン、ピロリジン、モルホリンなど。

5) 第3級アミン：テトラメチルグアニジン、トリエタノールアミン、N, N'-ジメチルピペラジン、N-メチルモルホリン、ヘキサメチレントトラミン、トリエチレンジアミン、1-ヒドロキシエチル-2-ヘプタデシルグリオキサリジン、ピリジン、ピラジン、キノリンなど。

6) 第4級アンモニウム塩：ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ヘキシルトリメチルアンモニウムクロライド、シクロヘキシルトリメチルアンモニウムクロライド、オクチルトリメチルアンモニウムブロマイド、2-エチルヘキシルトリメチルアンモニウムブロマイド、1, 3-ビス（トリメチルアンモニオメチル）シクロヘキサンジクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ステアリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライドなど。

【0061】また、アミン類としては、特開平10-226989号公報に記載のあるアミン類も例示することができる。イミン系化合物もカチオン性化合物として使用できる。イミン系化合物としてはエチレンイミンなどが挙げられる。さらに、メラミン系化合物やオキサゾリン基を有する化合物もカチオン性化合物として使用できる。

【0062】本発明においては、オーバーコート層中に酸性物質を加えると、高湿度雰囲気下における長時間の酸素透過度が大幅に向上するため、更に望ましい。

【0063】本発明でオーバーコート層に加える酸性物質は、アルカリ金属イオンを中和できるものであれば特に制限はない。具体的にはリン酸、炭酸、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸化合物、酢酸、安息香酸、ギ酸、酒石酸、マレイン酸、マロン酸、フタル酸、クエン酸などの有機酸、酸化ホウ素、四ホウ酸アンモニウム、四ホウ酸ナトリウム、ホウ酸、無水ホウ酸（酸化ホウ素）などのホウ素化合物、珪酸、チタンやジルコニウムなどの金属

酸化物などが挙げられる。また、二価以上の酸の場合、アルカリ金属やアルカリ土類金属で部分的に中和されている酸性物質を使用してもかまわない。例えば、硫酸水素リチウム、硫酸水素ナトリウム、硫酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、リン酸二水素リチウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二リチウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウムなどが挙げられる。

【0064】特に、ガスバリアー層に含まれる珪酸縮合物が珪酸リチウムの場合、リン酸、炭酸、ホウ素系の酸性物質が好ましい。オーバーコート層中に含まれる酸性物質がガスバリアー層に含まれるアルカリ金属イオンを中和するとアルカリ金属塩が生成される。しかし、このアルカリ金属塩には、水溶性や吸湿性を示すものもあるため、中和されたアルカリ金属塩が水分を呼び込む作用として働き、結果として耐湿ガスバリアー性は改善されないおそれがある。しかし多くのアルカリ金属塩の中でも、炭酸リチウム (Li_2CO_3) とリン酸リチウム (Li_3PO_4) は水への溶解性が極めて低く、吸湿性も小さい。ガスバリアー層に含まれる珪酸縮合物が珪酸リチウムの場合、このリチウムイオンをオーバーコート層に含まれる炭酸やリン酸で中和した場合、非常に耐水性の強いガスバリアー性皮膜を形成できる。尚、本発明で、中和によって効率よく炭酸リチウムもしくはリン酸リチウムを効率よく生成するためには、オーバーコート層中の酸性物質として、予めリチウムイオンと部分的に中和させた炭酸水素リチウム、もしくはリン酸水素二リチウムを酸性物質として使用することが特に好適である。リン酸水素二リチウムは単体としては存在が知られていないが、リン酸あるいはリン酸二水素リチウムの水溶液に必要量の水酸化リチウムを添加して製造可能である。

【0065】また、本発明においては、上記酸性物質をアンモニアで中和した酸性物質のアンモニウム塩、及び尿素も酸性物質に含まれるものとする。アンモニアで中和された酸性物質は、加熱、及び水分の蒸発によってアンモニアを放出するため、ガスバリアー層上にオーバーコート層を塗工した直後には中和は起こらないが、オーバーコート層が乾燥する過程でアンモニアが発生するため、ガスバリアー層に含まれるアルカリ金属イオンを中和することができる。また、尿素は、加熱によってアンモニアと二酸化炭素に分解するため、同様に酸性物質として使用することができる。アンモニアで中和された酸性物質の具体例として、硫酸アンモニウムアルミニウム、硫酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、酒石酸アンモニウム、りん酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸アンモニウムなどが挙げられる。

【0066】また、酸性物質としては、ホウ素系化合物や珪酸系化合物も好ましい。ホウ酸や珪酸はそれ自体弱い酸で、アルカリ金属イオンを中和することが可能であ

るが、ホウ酸や珪酸はそれ自身で縮合脱水反応が起こる。従って、アルカリ金属イオンを中和するのみならず、ホウ酸や珪酸のネットワーク中に、アルカリ金属イオンを閉じ込める機能を有する。そのため、ホウ酸や珪酸を酸性物質として使用するとオーバーコート層の耐水性が向上すると考えられる。珪酸は、水中では不安定であるため水溶液としては使用できないが、アルコキシシラン (テトラエトキシシランやテトラメトキシシラン等) のアルコール溶液 (水、酸、アルカリなどを含んでもよい) あるいは水溶液として使用するのが好ましい。テトラエトキシシランは乾燥工程において熱や溶剤の蒸発に伴い、分解を起こし珪酸を生成する。この性質を利用して酸性物質として使用できる。

【0067】上記酸性物質の中でも、リン酸あるいはリン酸のリチウムイオンやアンモニアによる部分中和物などのリン酸化合物、硫酸あるいは硫酸のリチウムイオンやアンモニアによる部分中和物などの硫酸化合物、炭酸あるいは炭酸のリチウムイオンやアンモニアによる部分中和物などの炭酸化合物、ホウ酸、酸化ホウ素、四ホウ酸アンモニウムなどのホウ素化合物が、耐湿バリアー性に優れるため特に好ましい。

【0068】本発明でオーバーコート層に使用する酸性物質の量は、ガスバリアー層に含まれるアルカリ金属イオン量によって決まる。即ち、ガスバリアー層中のアルカリ金属イオン量に対して、10～500当モル%の酸性物質がオーバーコート層に含まれることが好ましく、20～400当モル%が更に好ましく、50～200当モル%が最も好ましい。酸性物質が10当モル%未満の場合、アルカリ金属イオンの中和による耐湿バリアー性の向上や白華防止効果が小さく、500当モル%より越えると、その効果が頭打ちとなるばかりか経済的でない。

【0069】本発明においては、耐湿ガスバリアー性を更に向上させるために、ガスバリアー層中に珪酸以外の酸性物質が含まれていることが更に好ましい。具体的な珪酸以外の酸性物質とは、リン酸、炭酸、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸化合物、酢酸、安息香酸、ギ酸、酒石酸、マレイン酸、マロン酸、フタル酸、クエン酸などの有機酸、酸化ホウ素、四ホウ酸アンモニウム、四ホウ酸ナトリウム、ホウ酸、無水ホウ酸 (酸化ホウ素) などのホウ素化合物、チタンやジルコニウムなどの金属酸化物などが挙げられる。

【0070】これらの酸性物質は、ガスバリアー層中では、塗膜中のアルカリ金属イオンと一部、あるいは全て中和した中和塩の形で存在する。例えば、アルカリ金属イオンとしてリチウムイオンと上記酸性物質との中和塩の一例を挙げると、リン酸三リチウム、リン酸二水素リチウム、リン酸水素リチウム、炭酸リチウム、硫酸リチウム、ホウ酸リチウム塩等がある。また、アルカリ金属イオンとしてナトリウムイオン、カリウムイオンが存在

10

20

30

40

50

する場合には、各々ナトリウム塩、カリウム塩の形で存在する。

【0071】珪酸アルカリ金属塩の代わりに珪酸アンモニウム塩を使用すると、アンモニウム塩となる。また、アルカリ土類金属などのアルカリ金属塩以外のアルカリ（例えばカルシウムやマグネシウム）との中和塩が存在してもかまわない。上記中和塩の中で、ガスバリアー層の安定性や、耐水性を考慮するとリン酸アルカリ金属塩、炭酸アルカリ金属塩、硫酸アルカリ金属塩、硝酸アルカリ金属塩、ホウ酸アルカリ金属塩が好ましい。これらの中でもリン酸アルカリ金属塩、炭酸アルカリ金属塩、ホウ酸アルカリ金属塩が特に好ましい。これらの中和塩は耐水性の面でとりわけ好ましい。本発明のガスバリアー性積層体を製造するためには、珪酸アルカリ金属塩あるいはコロイダルシリカから選ばれる少なくとも一種の珪酸縮合物と、平板状顔料と、珪酸以外の酸性物質を含有するガスバリアー性塗料を、支持体に塗工してガスバリアー性積層体とすることが好ましい。

【0072】しかし、添加する酸性物質の種類によっては、ガスバリアー性塗料中のアルカリ金属イオンと酸性物質が急激に中和反応を起こす場合がある。塗料中で中和反応が起こると、塗料の粘度が増粘したり、また中和反応が激しいと、塗料がゲル化してしまうことがあり好ましくない。また、塗料中で中和反応が起こると珪酸縮合物同士の縮合反応が進んでしまい、塗料の成膜性が劣り結果として塗膜のバリアー性が悪化する可能性もあるため、塗料中では中和反応が起こらない、あるいは中和反応が起こってもその速度が極力遅い塗料が好ましい。従って、塗料に添加した状態では中和反応が起きず、基材に塗工した後、乾燥や加熱等の工程において中和反応が起きるような酸性物質を添加することが好適である。このような酸性物質は、無機酸のアンモニウム塩、有機酸のアンモニウム塩、尿素、酸化ホウ素からなる群から選ばれた少なくとも一種以上からなる酸性物質であることが好ましい。更に具体的には、リン酸、炭酸、塩酸、硫酸、ホウ酸等の酸性物質のアンモニウム塩、あるいは尿素、酸化ホウ素が挙げられる。

【0073】例えば、酸性物質としてリン酸アンモニウムを使用した場合で例示すると、ガスバリアー性塗料は、塗料中ではリン酸がアンモニアで中和されているため、塗料中に含まれるアルカリ金属イオンとの中和反応を急激には起こさない。しかし、塗工、乾燥してガスバリアー層を形成する時に、乾燥の熱及び水分の蒸発によってアンモニアが蒸発してリン酸を生成する。このリン酸がガスバリアー塗膜中のアルカリ金属イオンと中和反応を起こしてアルカリ金属イオンをトラップする。この中和反応は塗料の成膜と中和反応が同時に起こるため、塗料の成膜性を維持したまま、塗膜中のアルカリ金属イオンを酸性物質で中和（トラップ）することができる。そのため耐水性及び耐湿ガスバリアー性が向上する。ア

ルカリ金属イオンを中和することで珪酸（シラノール基）の脱水縮合反応を促進させる効果もある。シラノール基の縮合が進むと更に耐水性が向上し、酸性物質の添加はアルカリ金属イオンの中和（トラップ）とシラノール基の脱水縮合反応（シロキサン結合の形成）を促す。しかも、アルカリ金属イオンは塗膜中で酸性物質に中和されているため、シロキサン結合を加水分解を促進する力も弱くなっていると考えられる。このように、本発明においては、珪酸縮合物（珪酸アルカリ金属塩あるいはコロイダルシリカから選ばれる少なくとも一種）及び平板状顔料に、酸性物質のアンモニウム塩、尿素、酸化ホウ素から選ばれる少なくとも一種以上の組成物を加えたものをガスバリアー性塗料とし、前記塗料を支持体に塗工してガスバリアー層を形成することが好ましい。

【0074】ガスバリアー性塗料に添加する酸性物質のアンモニウム塩とは、リン酸アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、硝酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム等などの無機酸のアンモニウム塩や酢酸、安息香酸、ギ酸、酒石酸、マレイン酸、マロン酸、フタル酸、クエン酸などの有機酸のアンモニウム塩が挙げられる。上記のようなアンモニウム塩は、ガスバリアー性塗料を支持体に塗工、乾燥してガスバリアー層を形成する際に、乾燥時の加熱や水分の蒸発により、分解してアンモニアを放出し、同時にガスバリアー層中のアルカリ金属イオンと中和反応を起こし、アルカリ金属塩を形成する。尚、本発明で使用するアンモニウム塩は、その一部がナトリウム、カリウム、リチウムのようなアルカリ金属イオンで中和されていてもよい。

【0075】また、尿素のように、加熱によりアンモニアと二酸化炭素を放出するものを使用してもよい。この場合にはガスバリアー層中の中和塩として炭酸アルカリ金属塩が生成する。ホウ素を含む酸性物質をガスバリアー塗料に添加して使用する場合、ホウ酸を使用することもできるが、この場合塗料中でのアルカリ金属イオンとの反応による塗料のゲル化速度が比較的速いため、塗料の安定性の面で、四ホウ酸アンモニウム、四ホウ酸カリウムあるいは酸化ホウ素等の使用が好ましい。四ホウ酸アンモニウムは、ガスバリアー塗料に添加しても、そのままでは珪酸アルカリ金属塩のアルカリ金属イオンと中和反応を起こさない。塗料を塗工し、加熱乾燥の過程で四ホウ酸アンモニウムが分解し、アンモニアを放出することでホウ酸が生成され、アルカリ金属イオンと中和反応を起こして中和塩となる。酸化ホウ素は、粉体としては二量体、三量体、もしくはそれ以上の縮合物として存在し、そのままでは酸としての働きは弱い。しかし、酸化ホウ素をガスバリアー塗料中に溶解させ、該ガスバリアー性塗料を塗工、加熱乾燥することで、酸化ホウ素が熱により加水分解されモノマーのホウ酸や、ダイマー、

トリマーなどのホウ酸が生成される。そしてこのホウ酸がアルカリ金属イオンと中和反応を起こして中和塩となる。

【0076】本発明における珪酸以外の酸性物質のガスバリアー層への添加量は、ガスバリアー性塗料に含まれるアルカリ金属イオンに対して中和量であることが理想的である。例えば、リン酸化合物は3価であるためアルカリ金属イオン3モルに対して1モルのリン酸が必要となる。同様に炭酸及び硫酸は2価、硝酸は1価として計算する。ホウ酸化合物は理論上3価の酸であるが、ホウ酸自体弱い酸であることと、ホウ酸自身が縮合したり、珪酸とホウ酸が縮合し、B-OH結合がB-O-B結合やB-O-Si結合となるため、全てのB-OHがアルカリ金属イオンを中和できない。本発明者らの検討により、ホウ酸は1価とみなしてよいことが判明した。

【0077】オーバーコート層に酸性物質を添加する場合、ガスバリアー層のアルカリ金属イオン量及び酸性物質の量によって、適正な酸性物質の添加量が決まる。即ち、ガスバリアー層に含まれるアルカリ金属イオン量に対して、ガスバリアー層中とオーバーコート層中の酸性物質を合わせたものが10～500当モル%含まれることが好ましい。より好ましくは20～400当モル%で、更に好ましくは50～200当モル%である。酸性物質が10当モル%未満の場合、アルカリ金属イオン中和による耐湿バリアー性や白華に対する効果が小さく、500当モル%より越えて大きいとその効果が頭打ちとなり不経済となる。

【0078】本発明においては、ガスバリアー性積層体の柔軟性や密着性を向上させるために、有機官能基を有する金属アルコキシドの加水分解縮合物がガスバリアー層に含まれることが更に望ましい。有機官能基を有する金属アルコキシドの加水分解縮合物は、オルガノアルコキシシラン、オルガノチタネートやオルガノアルミニウムネートやジルコニウム化合物などの金属化合物を加水分解することで得られる。ここでは金属アルコキシドには金属アルキレート（金属とアルキル基のエステル化物）も含まれる。尚、ここでいう加水分解縮合物には、有機官能基を有する金属アルコキシドが部分的に加水分解あるいは全て加水分解した化合物、加水分解した有機官能基を有する金属アルコキシドが部分的に縮合あるいは全て縮合した化合物が、少なくとも一種以上含まれればよい。一般に金属アルコキシドの加水分解縮合物は、加水分解物と縮合物との混合物となる場合が多い。加水分解は、濃度、水の量、pH、触媒の有無、分解温度や時間などに依存し複雑な反応をとるため、加水分解縮合物は様々な化合物の混合物となる。

【0079】更に、加水分解した有機官能基を有する金属アルコキシドは、塗料中の珪酸縮合物や平板状顔料と縮合反応を起こしたり、また、金属アルコキシド同士が縮合反応を起こす。この加水分解縮合反応は塗料中でも

起きるが、塗料を支持体に塗工後、加熱乾燥するとより縮合が起きやすくなる。有機官能基を有する金属アルコキシドはガスバリアー塗膜中に、平板状顔料や珪酸縮合物に取り囲まれ、ガスバリアー層内部に有機官能基が孤立した形で存在する。そのため、有機官能基周辺では珪酸縮合物の更なる縮合が進まず分子レベルでの空隙ができた形を取る。そのため塗膜に柔軟性を与える。空隙は分子レベルであるのでガスバリアー性に対する悪影響は極めて小さい。また、有機官能基がエポキシなどの反応性の官能基であれば、シラノールとエポキシが反応を起こし柔軟性のみならず耐水性を向上させる効果もある。

【0080】本発明に用いられるオルガノアルコキシシラン化合物は、その親水性部にSi原子を含むものであって、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシランフェニルトリエトキシシラン、γ-フルオロプロピルトリメトキシシラン、及びN-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。これらオルガノアルコキシシラン化合物は一般にシランカップリング剤として使用される場合が多い。これらのオルガノアルコキシシランの中では、エポキシ基を有するシランカップリング剤が耐湿ガスバリアーの面で好ましい。また、有機官能基がメチルやビニル基などの比較的コンパクトなものの、柔軟性の面で好ましい。

【0081】また本発明に用いられるオルガノアルコキシ金属化合物は、その親水性部分に多価金属原子(Ti、Al等)を含むものであって、例えばイソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタノール、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、及びイソプロピルトリ(N-アミドエチル・アミノエチル)チタネートなどのチタネート化合物、並びに、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートなどのアルミニウム化合物を包含する。

【0082】有機官能基を有する金属アルコキシドは、その分子構造において、Si、Ti、Zr又はAl原子を含み、無機物質に対して高い反応性又は親和性を有する無機部分(SiOH、TiOH、ZrOH、AlOHなどの金属性水酸基=高い親水性を示す)と、有機化合物に対して高い反応性又は親和性を有する有機部分とを有する。有機官能基を有する金属アルコキシドは、珪酸アルカリ縮合物と平板状顔料の合計を100質量部とした時に1～100質量部であることが好ましく、より好

ましくは2〜75質量部、最も好ましくは5〜50質量部である。有機官能基を有する金属アルコキシドの使用量が1質量部未満の場合、有機官能基を有する金属アルコキシドによる柔軟性向上あるいは密着性向上の効果が不十分になることがあり、またそれが100質量部を越える場合、ガスバリアー性の低下を招く可能性がある。

【0083】本発明において、ガスバリアー層の厚さは特に限定されないが、1nm〜5μmが好適である。ガスバリアー層が1nm未満になるとガスバリアー性が悪くなる。また5μmより厚くなると、ガスバリアー性の効果が頭打ちになり不経済である。ガスバリアー層厚さのより好適な範囲は10nm〜1μmであり、50nm〜500nmが更に好適な範囲である。本発明において、オーバーコート層の厚さは特に限定されないが、1nm〜5μmが好適である。オーバーコート層が1nm未満になるとオーバーコート層とガスバリアー層の密着性が悪くなる。また5μmより厚くなると、オーバーコート層の効果が頭打ちになり不経済である。オーバーコート層のより好適な範囲は10nm〜1μmであり、50nm〜500nmが更に好適な範囲である。

【0084】本発明で利用できる支持体は合成樹脂フィルム、シート、成形体から適宜選択できる。合成樹脂の具体例を挙げるとポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブレン、脂環式構造を有するポリオレフィンなどのポリオレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、などのポリエステル樹脂、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12などのポリアミド系樹脂、ポリヒドロキシブチレート

(ICI「バイオボール」)、ポリ乳酸(カーギル「Nature Works」)、ポリカプロラクトン(ダイセル化学「セルグリーン」)、ポリブチレンサクシネート(昭和高分子「ピオノーレ」)、ポリブチレンサクシネートテレフタレート(デュポン「Biomax」)、ポリグリコール酸、ポリアリキレンカーボネートなどの生分解性樹脂、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール、ポリスチレン、ポリスルファン、セロファン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリルなどの樹脂がある。またこれらの樹脂を任意の方法で積層したフィルムやシート、成形体なども使用可能である。これらの樹脂の中でもポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン66などのフィルムやシートが好適に使用される。また、フィルムは無延伸、一軸延伸や二軸延伸のフィルムを使用することもできる。

【0085】尚、上記の支持体には酸化防止剤、耐候安定剤、光安定剤、帯電防止剤、顔料、染料、可塑剤、難燃剤、無機充填材、例えばシリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、タルク、カオリン、クレイ、ゼオライト、マイカ、カーボンブラック、ガラス繊維などが含まれていて

もよい。

【0086】これら合成樹脂の支持体にガスバリアー層を積層する場合、支持体上に直接積層させてもよいし、密着性を向上させるために合成樹脂表面を処理してから積層してもよい。合成樹脂表面の処理方法としては、コロナ放電処理、プラズマ放電処理、クロ混酸液処理、発煙硫酸処理、硫酸液処理、電子線処理、紫外線処理などがあり、これらの方法により、合成樹脂の支持体表面に水酸基、カルボニル基、エステル基、カルボン酸基、エーテル結合、アミノ基、イミノ基、アミド基、硫酸基、アミド基などの親水性成分を導入することができる。このような方法で処理した合成樹脂フィルムなどの表面にガスバリアー性塗料を塗工すると、ハジキやブツが発生するの防ぐと共にガスバリアー層と支持体との密着を良好にする効果がある。

【0087】また、このような表面処理だけでは密着性が十分に得られない場合(支持体がポリオレフィン系樹脂の場合など)、又は更なる密着性が必要な場合には、支持体表面にアンカー層を設けたり、表面処理した支持体に更にアンカー層を設けることが望ましい。含窒素化合物は支持体表面の親水性極性基と水素結合によって強固に接着する。特に支持体表面の極性基がアニオン性の場合、含窒素化合物はカチオン性を有するため、支持体表面のアニオン性極性基と含窒素化合物のカチオン性基と強固にイオン結合し、更にガスバリアー層に含まれるアニオン性の珪酸縮合物やアニオン性の平板状顔料ともイオン結合や脱水縮合反応により強固に接着するため、支持体とガスバリアー層の密着性が大幅に向上する。また、含窒素化合物を含むアンカー層と珪酸縮合物を含むガスバリアー層はそれぞれが混合して濃度が連続的に変化する傾斜構造をとる方が好ましい。含窒素化合物が有機化合物の場合、有機質/無機質の組成が傾斜構造となるため、有機質層による支持体との密着性向上と無機質層の持つガスバリアー性の特性が両立するのみならず、耐水性や応力歪みに対してもある程度抵抗力ができる。

(特願2000-067858号)。

【0088】本発明のアンカー層に用いる含窒素化合物としては、カチオン性有機化合物が挙げられる。珪酸アルカリ金属塩などの珪酸縮合物は、アルカリ領域ではシラノール基と解離したシラノールイオンを併せ持ち、これらの官能基が縮合してシロキサン結合を形成する。本発明者らが検討を重ねた結果、カチオン性有機化合物を使用した場合、カチオン性有機化合物は珪酸縮合物とイオン結合や共有結合といった反応を起こすだけでなく、カチオン性有機化合物によって生じる水酸イオンによって珪酸縮合物の縮合反応を促進させるということを見出した。

【0089】カチオン性有機化合物がポリアミンの場合を一例として示すと、珪酸縮合物のシラノールイオンとポリアミンのカチオンはイオン反応($\sim\text{SiO}^- \cdots \text{N}^+$)

～) $\sim\text{SiO}^-\text{HN}^+$ ～もしくは共有結合($\sim\text{SiO}^-\text{N}^+\sim$) $\sim\text{SiON}^+\sim$ によりゲル化する。また一方では、アミンの作用により生じた OH^- が珪酸縮合物のシラノール基の縮合を促し、新たなシロキサン結合を生成させシロキサン結合のネットワークを拡大するものと考えられる。

【0090】これらの含窒素化合物としてはイミン化合物やアミン化合物と称せられるものが代表である。これらのうちイミン化合物としてはポリアルキレンイミンが代表であり、ポリエチレンイミン、アルキルあるいはシクロペンチル変性ポリエチレンイミン、エチレン尿素のイミン付加物、ポリ(エチレンイミン-尿素)及びポリアミンポリアミドのエチレンイミン付加物、又は、これらのアルキル変性体、アルケニル変性体、ベンジル変性体、もしくは、脂肪族環状炭化水素変性体、ポリアミドイミド、ポリイミドワニス、からなる群より選ばれたポリイミン系化合物がある。

【0091】また、アミン化合物としてはポリアルキレンポリアミンがある。例えばポリエチレンポリアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどの化合物である。また同様の効果を示すものとしては、ポリアミドのポリエチレンイミド付加物などの化合物などのポリアミド、ヒドラジン化合物、ポリアミンポリアミドのエピクロロヒドリン付加物(炭素数3～10の飽和二塩基性カルボン酸とポリアルキレンポリアミンとからポリアミドをエピクロロヒドリンと反応させて得られる水溶性で陽イオン性の熱硬化性樹脂)などのポリアミンアミド化合物、4級窒素含有アクリルポリマー、4級窒素含有ベンジルポリマー、ウレタン、カルボン酸アミン塩基を有する化合物、メチロール化メラミン、カチオン性ポリウレタンなどの化合物などの含窒素4級塩化合物がある。また、カチオン変性ポリウレタン樹脂、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体、第3級窒素含有アクリル系樹脂等などのカチオン樹脂が挙げられる(カチオン樹脂については特開平8-90898号公報、特開昭63-162275号公報、特開昭62-148292号公報を参照されたい)。更に、尿素、チオ尿素、グアニル尿素、メチル尿素、ジメチル尿素などの尿素化合物やジアンジアミド誘導体なども本発明の範疇である。

【0092】これらのものを更に詳述すると、本発明で使用されるポリアルキレンイミンとしては、ポリエチレンイミン及びポリプロピレンイミンが好ましく、特にポリエチレンイミンが好ましい。これらのポリアルキレンイミンは単独で使用しても、また酢酸、p-トルエンスルホン酸、硫酸、塩酸等との塩を形成して使用してもよい。

【0093】有機アミン化合物としては、第1級アミン化合物、第2級アミン化合物、第3級アミン化合物、及び第4級アンモニウム塩化合物のいずれであってもよ

く、また、有機モノアミン及び有機ポリアミンのいずれであってもよい。更に有機アミン化合物は、アミノ基以外の異種官能基、例えばエポキシ基、ヒドロキシル基、カルボン酸基、ニトリル基などを有するものを包含する。

【0094】変性有機アミン化合物としては、モノエポキシ化合物やジエポキシ化合物などのエポキシ基を有する化合物とアミン化合物の付加物、エチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなどのヒドロキシル基を有する化合物とアミン化合物の付加物、アクリルニトリルとアミン化合物のマイケル付加物、フェノール化合物とアルデヒド化合物とアミン化合物のマンニッヒ反応で得られる付加物などが挙げられる。

【0095】上記のような変性には、1)アミン化合物の有する刺激臭や皮膚刺激性などの毒性を低下させること、2)アミン化合物の粘度を低下させること、及び3)分子量を大きくし秤量誤差を小さくすることなどの効果がある。アミン化合物の変性の程度には、特に制限はない。

【0096】本発明に用いられる有機アミン化合物を例示すれば下記の通りである。

1) 脂肪族ポリアミン(ポリアルキレンポリアミン)又はモノアミン:エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、イミノビス-プロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、アミノエチルエタノールアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、メンタンジアミン-3、N-アミノエチルピペラジン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、トリエチレンジアミン、ポリビニルアミン、ステアリルアミン、ラウリルアミンなど。

2) 芳香族ポリアミン又はモノアミン:m-フェニレンジアミン、4,4'-メチレンジアニリン、ベンジジン、ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-チオジアニリン、ジアニシジン、2,4-トルエンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-(o-トルイジン)、o-フェニレンジアミン、メチレンビス(o-クロロアニリン)、m-アミノベンジルアミン、アニリンなど。

3) 芳香族環基を有する脂肪族ポリアミン又はモノアミン:メタキシリレンジアミン、テトラクロロキシレンジアミン、トリメチルアミノメチルフェノール、ベンジルジメチルアミン、 α -メチルベンジルジメチルアミンなど。

4) 第2級アミン:N-メチルピペラジン、ピペリジン、ヒドロキシエチルピペラジン、ピロリジン、モルホリンなど。

5) 第3級アミン:テトラメチルグアニジン、トリエタ

ノールアミン、N, N'-ジメチルピペラジン、N-メチルモルホリン、ヘキサメチレンテトラミン、トリエチレンジアミン、1-ヒドロキシエチル-2-ヘプタデシルグリオキサリジン、ピリジン、ピラジン、キノリンなど。

6) 第4級アンモニウム塩：ジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ヘキシルトリメチルアンモニウムクロライド、シクロヘキシルトリメチルアンモニウムクロライド、オクチルトリメチルアンモニウムブロマイド、2-エチルヘキシルトリメチルアンモニウムブロマイド、1, 3-ビス(トリメチルアンモニオメチル)シクロヘキサジクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ステアリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライドなど。また、アミン類としては、特開平10-226989号公報に記載のあるアミン類も例示することができる。

【0097】本発明でアンカー層として用いられる、上述したような珪酸縮合物と反応する含窒素化合物は水溶性であることが好ましいが、水不溶性であっても乳化や分散処理して使用することもできる。上記含窒素化合物を2種以上混合して用いてもかまわない。

【0098】本発明においては、アンカー層に高水素結合性樹脂を用いることでアンカー層にガスバリアー性を付与し、ガスバリアー性積層体全体のガスバリアー性を向上させることができる。また、アンカー層に高水素結合性樹脂を使用した場合、高水素結合性樹脂とガスバリアー層に含まれる珪酸縮合物及び平板状顔料が相互に混合し有機/無機(高水素結合性樹脂と珪酸縮合物)の複合体(有機と無機化合物からなる傾斜構造をとるのが理想的)を形成し、ガスバリアー性積層体の柔軟性を向上させることができる。本発明において、アンカー層に使用できる高水素結合樹脂は、水素結合性を示す官能基を有する樹脂であれば特に制限はない。具体的に例示すると、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール共重合体、ポリカルボン酸、ポリケトン、ポリアクリルアミド、ポリアミン、ポリアクリロニトリル、ポリエチレングリコール、エリストリールなどの多価アルコール、デンプン、セルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロースなどがある。水素結合性を示すには樹脂中に活性水素を有する基あるいは水素結合を形成しうる極性基を有していればよい。活性水素を有する基の一例としては、水酸基(-OH)、アミノ基(-NH₂)、イミノ基(-NH-)、カルボキシル基(-COOH)、アミド基(-CONH₂)、硫酸基(-SO₃H)、リン酸基(-PO₄H)などが挙げられる。また、水素結合を形成しうる極性基としてはカルボニル基(-C=O)、ニトリル基(-CN)、エーテル基(-O-)、チオエーテル基(-S-)などが挙げられる。

【0099】アンカー層として使用する高水素結合性樹

脂としては、ガスバリアー性の面から水酸基を有する樹脂が好ましく、特に、ポリビニルアルコール(PVA)とエチレンビニルアルコール共重合体(EVOH)がガスバリアー性が良好であり好ましい。アンカー層にPVAやEVOHを用いると、PVA層あるいはEVOH層がガスバリアー層のクラックやピンホールによるガスバリアー性の低下を防ぐ効果もある。

【0100】PVAとは、例えば、酢酸ビニル重合体の酢酸エステル部分を加水分解ないしエステル交換(けん化)して得られるポリマー(即ち、ビニルアルコールと酢酸ビニルの共重合体)や、トリフルオロ酢酸ビニル重合体、ギ酸ビニル重合体、ピバリン酸ビニル重合体、t-ブチルビニルエーテル重合体、トリメチルシリルビニルエーテル重合体などをけん化して得られるポリマーが挙げられる(PVAの詳細は、ポパール会編、「PVAの世界」、1992年、(株)高分子刊行会;長野、「ポパール」1981年、(株)高分子刊行会等を参照)。

【0101】本発明で使用するPVAの「けん化」の程度は、モル百分率で70%以上が好ましく、さらには85%以上のものが好ましく、98%以上のいわゆる完全けん化品が特に好ましい。また重合度は、100以上5000以下が好ましく、200以上3000以下がより好ましい。更に、本発明で使用するPVAは、本発明の目的が阻害されない限り、少量の共重合モノマーで変性されていてもよい。

【0102】また、本発明においては、PVAの変性体もPVAの範疇として扱う。これら変性体とはPVAの製造過程において、ビニルエステル類、特に酢酸ビニル単量体と、それと共重合可能な他の不飽和単量体とを共重合させたものである。上記他の不飽和単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、 α -ヘキセン、 α -オクテンなどのオレフィン類や、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和酸、およびそのアルキルエステルやアルカリ塩類、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸などのスルホン酸含有単量体及びそのアルカリ塩類、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートや、トリメチル-2-(1-(メタ)アクリルアミド-1, 1-ジメチルエチル)アンモニウムクロリド、トリメチル-3-(1-(メタ)アクリルアミドプロピル)アンモニウムクロリド、1-ビニル-2-エチルイミダゾールその他4級化可能なカチオン性単量体、スチレン、アルキルビニルエーテル、(メタ)アクリルアミド、その他のものが挙げられる。

【0103】これら共重合成分の比率は、特に限定はされるものではないが、ビニルアルコール単位に対し、50モル%以下、好ましくは30モル%以下の程度である

場合が好ましく、その共重合の形態は、ランダム共重合、ブロック共重合、グラフト共重合など任意の方法によって得られる各種の形態が用いられる。これら共重合体の中でも、ポリビニルアルコール成分に対し、ポリカルボン酸成分が共重合されたブロック共重合体が特に好適に用いられ、該ポリカルボン酸成分がポリメタクリル酸である場合特に好ましい。更に、該ブロック共重合体は、PVA鎖の片末端にポリアクリル酸鎖が延長されたようなA-B型ブロック共重合体である場合が特に好ましく、ポリビニルアルコールブロック成分(a)とポリ

アクリル酸ブロック成分(b)の質量比(a)/(b)が50/50~95/5の範囲がガスバリアー性の面からも、基材層との密着性からもより好ましく、60/40~90/10の範囲が最も好ましい。その他のPVA樹脂の変性体のうち、特に好ましい例としては、分子内にシリル基を有する化合物の少なくとも一種で変性されたビニルエステル系重合体けん化物からなるシリル基変性PVA系樹脂がある。

【0104】シリル基変性PVA系樹脂を得る方法としては、特に限定はないが、常法によって得られたPVA

あるいは変性ポリ酢酸ビニルなどのビニルアルコール系重合体に、分子内にシリル基を有する化合物を反応させ、シリル基を重合体に導入する、あるいはPVAあるいはその変性体の末端を活性化し、分子内にシリル基を有する不飽和単量体を重合体末端に導入する、さらには該不飽和単量体をビニルアルコール系重合体分子鎖にグラフト共重合させるなど各種の変性による方法、ビニル

エステル系単量体と分子内にシリル基を有する不飽和単量体とから共重合体を得て、これをけん化する方法、又は、シリル基を有するメルカプタンなどの存在下でビニルエステルを重合し、これをけん化するなど末端にシリル基を導入する、などの各種の方法が有効に用いられる。

【0105】このような各種の方法で得られるシリル基変性PVA系樹脂としては、結果的にその分子内にシリル基を有するものであればよいが、分子内に含有されるシリル基がアルコキシシル基あるいはアシロキシシル基及びこれらの加水分解物であるシラノール基又はその塩などの反応性置換基を有しているものが好ましく、中でもシラノール基である場合が特に好ましい。

【0106】これらのシリル基変性PVA系樹脂を得るために用いられる分子内にシリル基を有する化合物としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、トリエチルフルオロシランなどのオルガノハロシラン、トリメチルアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシランなどのオルガノシリコンエステル、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシランなどのオルガノアルコキシシラン、トリメチルシラノール、ジエチルシランジオールなどのオ

ルガノシラノール、N-アミエチルトリメトキシシランなどのアミノアルキルシラン、トリメチルシリコンイソジシアネートなどのオルガノシリコンイソシアネートその他のものが挙げられる。これらシリル化剤による変性度は用いられるシリル化剤の種類、量、反応条件によって任意に調節することができる。

【0107】また、ビニルエステル系単量体と分子内にシリル基を有する不飽和単量体とからの共重合体をけん化する方法において用いられる該不飽和単量体としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどに代表されるようなビニルアルコキシシランやビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシランなどに代表されるようなビニルアルコキシシランのアルキルあるいはアリル置換体など多くのビニルシラン系化合物、更に、これらのアルコキシ基の一部又は全部をポリエチレングリコールなどのポリアルキレングリコール置換したポリアルキレングリコール化ビニルシランなどが挙げられる。さらには、3-(メタ)アクリルアミノ-プロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルアミド-プロピルトリエトキシシランなどに代表されるような(メタ)アクリルアミド-アルキルシランなども好ましく用いることができる。

【0108】一方、シリル基を有するメルカプタンなどの存在下でビニルエステルを重合した後けん化し、末端にシリル基を導入する方法には、3-(トリメトキシシリル)-プロピルメルカプタンなどのアルコキシシリルアルキルメルカプタンが好ましく用いられる。

【0109】本発明の変性PVA系樹脂における変性度、即ち、シリル基の含有量、けん化度などによってその適性範囲は各々異なるが、本発明の目的であるガスバリアー性に対しては、重要な要因となる。シリル基の含有量は、通常、重合体中のビニルアルコール単位に対しシリル基を含む単量体として30モル%以下であり、10モル%以下が好ましく、5モル%以下である場合が特に好ましい。下限は特に限定されないが、0.1モル%以上である場合において効果が特に顕著に発揮される。尚、上記シリル化率は、シリル化前のPVA系樹脂に含まれていた水酸基の量に対する、シリル化後の導入されたシリル基の割合を示すものである。

【0110】これら各種のPVA系樹脂は、もちろんそれ単独で用いられてもよいが、本発明の目的を阻害しない限り、共重合可能な他の単量体との共重合体としたり、混合可能な他の樹脂化合物と併用することができる。このような樹脂としては、例えばポリアクリル酸又はそのエステル類、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、その他のものを挙げることができる。

【0111】本発明でアンカー層として用いるEVOHは、ビニルアルコール分率が40~80モル%以下のものが好ましく、より好ましくは45~75モル%のもの

である。更に、これらEVOHは、本発明の目的が阻害されない限り、少量の共重合モノマーで変性されていてもよい。EVOHは、自己架橋可能に変性されることが好ましい。更にアルコール可溶に変性されることが好ましい。このような性質を付与するためにEVOHにはシリル基が導入される。上記シリル基の導入は、例えば、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、トリエチルフルオロオルガノハロシラン、トリメチルアセトキシシランのように、反応性シラン化合物をEVOHの水酸基と反応させることにより行われる。

【0112】シリル基の導入、即ちシリル化は、少なくともEVOHがアルコールに可溶となるように行うことが必要である。具体的には、0.2モル%以上のシリル化率となるようにすることが好ましい。シリル化率の上限は、アルコール可溶性の観点からは特に制限はないが、本発明における無機層状化合物の配置の点から、好ましくは5モル%以下、より好ましくは2モル%以下とする。尚、上記シリル化率は、シリル化前のEVOH樹脂に含まれていた水酸基の量に対する、シリル化後の導入されたシリル基の割合を示すものである。

【0113】上記シリル基が導入された変性EVOHは、アルコール、又はアルコール/水の混合溶媒で加熱溶解させることにより、導入されたシリル基の存在によってアルコール系溶媒に溶解する。そして、溶媒に溶解した変性EVOHは、一方で、導入されたシリル基の一部が脱アルコール反応及び脱水反応により反応して架橋する。尚、上記反応には、水の存在が必須であり、アルコール/水の混合溶媒を用いることが好ましい。

【0114】また、耐水性を向上させる目的でアンカー層に耐水性向上剤を加えることもできる。耐水性向上剤としては第一にエポキシ化合物がある。エポキシ化合物は、モノ、ジ、トリなどエポキシ基をいくつか含有するエポキシ化合物である。このエポキシ化合物は、脂肪族エポキシ化合物及び芳香族エポキシ化合物を包含し、例えばブチレンオキサイド、オクチレンオキサイド、ブチルグリシジルエーテル、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、フェノールポリエチレングリコールグリシジルエーテル、ラウリルアルコールポリエチレングリコールグリシジルエーテルなどがある。

【0115】また、ポリアミドアミン-エピハロヒドリン又はホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミン-エピハロヒドリン又はホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミドポリ尿素-エピハロヒドリン又はホルムアルデヒド縮合反応生成物、ポリアミンポリ尿素-エピハロヒドリン又はホルムアルデヒド縮合反応生成物、及びポリアミドアミンポリ尿素-エピハロヒドリン又はホ

ルムアルデヒド縮合反応生成物を単独あるいは併用して用いることもできる。

【0116】上記縮合反応生成物は、その分子骨格中にアミノ基を含み、その側鎖にエポキシ環又はメチロール基を有するものであり、一般に下記成分：(i) ポリアルキレンポリアミン、(ii) 尿素類、(iii) 二塩基性カルボン酸類、(iv) エピハロヒドリン類又はホルムアルデヒドを反応させて合成することができる（例えば、特公昭52-22982号、特公昭60-31948号、特公昭61-39435号、特開昭55-127423号公報を参照されたい）。

【0117】また、その他の耐水化剤としては、酸（例えば塩酸、硫酸、ホウフッ化水素酸、酢酸、グリコール酸、マレイン酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、シュウ酸など）、金属塩（例えば塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、ホウフッ化マグネシウム、ホウフッ化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、重硫酸ナトリウム）、塩化アンモニウムなどがあり、これらは単独もしくは併用して使用される。

【0118】また、耐水性を向上させるために、シリカ粒子やアルミナ粒子を使用してもよい。アンカー層にシリル基変性のPVAを使用する場合は、シリカ粒子やアルミナ粒を併用することで耐水性が向上する。シリカ粒子としてはコロイダルシリカ、アルミナ粒子としてはコロイダルアルミナなどが好適に使用される。また、コロイダル酸化亜鉛やジルコニウム化合物、二酸化チタン粒子なども使用できる。

【0119】これら含窒素化合物と耐水性向上剤との配合比は質量比で99.9/0.1~5/95の範囲であり、好ましくは99/1~20/80の範囲である。しかし、最も好適な比率は、各含窒素化合物の反応性と共重合した場合の窒素原子のモル比などにより大幅に変動するため、状況に応じて適宜調節するのが好ましい。本発明のアンカー層の厚さは1nm~5μmが好ましい。1nm未満であるとアンカー層の効果である密着性や耐水性が悪くなる。また、5μmを越えて厚くなるとアンカー層の効果が頭打ちとなり不経済である。

【0120】本発明におけるガスバリアー性積層体の23℃・90%RHにおける酸素透過度は、測定開始後24時間後で50cc/m²・day・atm以下であることが好ましく、より好ましくは40cc/m²・day・atmであり、更に好ましくは30cc/m²・24hr以下である。酸素透過度が50cc/m²・day・atm以下の場合、十分酸素透過度が低くガスバリアー性積層体として実用に供することができるものであり、30cc/m²・day・atm以下であればより使用できる用途が広がる。酸素透過度はMOCON社のOX-TRAN/100型で測定した値である。

【0121】本発明のガスバリアー性積層体は、支持体を透明（ヘーズ6%以下）なフィルムとした場合は、ヘ

ーズ8%以下が好ましく、6%以下となることがより好ましい。言い換えれば、ガスバリアー層、及びアンカー層、オーバーコート層を設けたことによるヘーズの上昇値がゼロに近いほど好ましい。積層体のヘーズが8%を越えて高い場合、フィルムが曇っているのが明らかにわかるため、包装用フィルムとしては用途が限定されてしまう。ヘーズが6%以下だと包装用フィルムとしての用途が拡大する。尚、ヘーズ(曇り度)は拡散透過率(T_d)/全光線透過率(T_t)より算出した(反射・透過率計:HR-100、MURAKAMI COLOR RESERCH LABORATORY製)値であり、ヘーズが小さいほど透明性に優れる。

【0122】本発明で得られたガスバリアー性積層体を、30℃以上に加熱し、その状態である程度長時間保持し、エージング処理すると、珪酸の縮合が更に促進され、形成されたガスバリアー層のガスバリアー性が更に向上する。室温において乾燥させても珪酸の縮合は進行するが、反応に長時間必要となる。エージング処理時の加熱温度は30~100℃が好適であり、より好適には35~90℃、最も好適には40~80℃である。エージング温度が30℃未満であるとエージング時間が一ヶ月以上必要になる場合もあり、工業的生産が困難となる。また、エージング温度が100℃以上にしても、縮合反応促進の効果が頭打ちとなるため不経済となる。また、エージング時間は長いほどガスバリアー性向上の効果が大きい、好ましくは3時間~1週間、より好ましくは12~72時間、より好ましくは24~48時間である。エージング時間が3時間未満だとエージングの効果が小さいため好ましくない。エージング時間が1週ンを越えるとエージングの効果が頭打ちとなるため不経済である。

【0123】尚、加熱処理中は、ガスバリアー層中のアルカリ金属と、空気中の二酸化炭素との反応による白華を防ぐため、ガスバリアー層が直接空気に接しない方法で加熱処理することが好ましい。尚、ガスバリアー層を加熱エージングしてからオーバーコート層を形成させてもよく、オーバーコート層を形成させた後に加熱エージング処理してもよい。

【0124】本発明においては、ガスバリアー層に高水素結合性樹脂やスチレン-ブタジエンラテックス、アクリルエステル、アクリルスチレン、ポリエステルなどの水性エマルジョンや、他の水溶性樹脂が含まれていてもよい。このような樹脂をガスバリアー層に添加することでガスバリアー層の柔軟性を向上させる。しかしガスバリアー性は低下する傾向にあるので、添加量は必要とする柔軟性とガスバリアー性のバランスにより決定する。

【0125】また本発明においては、アンカー層、ガスバリアー層、オーバーコート層の各層に、色合い調整剤、粘度調整剤、無機顔料、有機顔料、硬化剤や架橋剤等の添加剤を必要に応じて任意に加えることができる。

【0126】本発明のガスバリアー性積層体は、支持体表面に前述のガスバリアー性塗料を塗工、乾燥して得られるものである。塗工方法には、ダイレクトグラビア法やリバースグラビア法及びマイクログラビア法、2本ロールコート法、ボトムフィード3本リバースコート法等のロールコーティング法、ドクターナイフ法、ダイコート法、ディップコート法、パーコーティング法、キス塗工、リップ塗工、ブレード塗工、エアナイフ塗工、スプレー塗工、浸漬、刷毛塗り等が状況に応じて任意に使用できる。また、これら塗工方法を組み合わせて使用することができる。また、これらの方法に限定されるものではない。

【0127】また、乾燥方法としては、熱風、乾燥空気、赤外線、マイクロ波、ガスバーナー等を用いた乾燥方法が任意に使用できる。また、これらを2種以上組み合わせた乾燥方法も使用できるが、これらの方法に限定されるものではない。乾燥温度に特に制限はないが、好ましくは50~300℃、より好ましくは70~200℃、最も好ましくは90~150℃である。乾燥温度が50℃未満の場合、珪酸の縮合反応が十分に起こらない可能性がある。また、300℃を越えた場合には、ガスバリアー層の表層だけ先に反応が進行して皮膜が形成されることによりプリスター現象が発生する恐れがある。尚、プリスター現象とは、塗膜の表面のみが成膜し、塗膜の内部が未乾燥の状態になり、その状態で加熱されると内部の水分が蒸発しようとして塗膜が膨れたり発泡したりする現象である。また、熱可塑性樹脂を支持体を使用する場合には、該樹脂の融点以下で乾燥する必要がある。支持体としてOPPフィルムを選択した場合で例示すると、乾燥温度は70~120℃が好ましい。120℃を越えた場合には、OPPフィルムの強度的劣化や色調の変化が発生し好ましくない。

【0128】本発明のガスバリアー性積層体は、各種包装材料として使用できるが、ガスバリアー性積層体上に更に各種フィルムを積層させることで、各種包装材料としての適用範囲が拡大できる。ガスバリアー性積層体上にフィルムなどを積層させることで、ヒートシール性の向上、防湿性の向上、引張強度や突刺し強度、耐衝撃強度などの各種強度の向上を図ることができる。積層させるフィルムとしては、熱可塑性樹脂フィルムやアルミ蒸着フィルム、アルミ箔、シリカやアルミナなどの無機蒸着フィルムなど特に制限がなく、用途に応じて適宜選択可能である。

【0129】熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブレン、脂環式構造を有するポリオレフィンなどのポリオレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、などのポリエステル樹脂、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12などのポリアミド系樹脂、ポリヒドロキシブチレート(ICI「バイオボール」)、ポリ乳

酸（カーギル「NatureWorks」）、ポリカプロラクトン（ダイセル化学「セルグリーン」）、ポリブチレンサクシネート（昭和高分子「ビオノーレ」）、ポリブチレンサクシネートテレフタレート（デュポン「Biomax」）、ポリグリコール酸、ポリアリキレンカーボネートなどの生分解性樹脂、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール、ポリスチレン、ポリスルファン、セロファン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリルなどの樹脂が挙げられる。これらの樹脂は単独で使用してもよく、また二種類以上を混合して用いてもよい。熱可塑性樹脂から形成されるフィルムは無延伸、一軸延伸、二軸延伸フィルムのいずれでもかまわない。また、熱可塑性樹脂のフィルムを二層以上積層したフィルムでもかまわない。

【0130】熱可塑性樹脂の積層方法には特に制限はないが、ガスバリアー積層体に接着剤層を設けた後、熱可塑性樹脂フィルムを積層するドライラミネート方式、熱可塑性樹脂を熔融押出しながらガスバリアー性積層体に熱可塑性樹脂層を設ける熔融押出ラミネート方式、ガスバリアー性積層体と熱可塑性樹脂フィルム層の間に接着性の熱可塑性樹脂を押しラミネートするサンドラミ方式、ガスバリアー性積層体と熱可塑性樹脂を熱ロールで圧着させる熱圧着方式などが挙げられる。本発明のガスバリアー積層体は、菓子袋、カツオパック、レトルトパウチ、ハムやソーセージなどの肉類包装、魚介類の包装、乳製品の包装、みそ類の包装、茶・コーヒー類の包装、炭酸ガス飲料容器、化粧品、農薬及び医薬品の包装に好適に使用できる。また、真空断熱材の部材、プラズマディスプレイパネルや液晶ディスプレイなどの外装材、太陽電池モジュールの樹脂封止剤、電池用部材など、ガスバリアー性が要求される部材にも好適に使用できる。

【0131】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明する。配合、濃度、添加量などを示す数値は固形分又は有効成分の質量基準の数値である。

【0132】＜実施例1＞モル比3.5の珪酸リチウム塩溶液（珪酸リチウム35、固形分 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ として23%、日本化学工業（株）製）をイオン交換水で希釈して得た珪酸リチウム塩水溶液（固形分 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ として4%）に、合成スメクタイト（ルーセントタイトSWN、固形分91%、平均粒子径30～50nm、コープケミカル（株）製）をイオン交換水にホモミキサーで30分以上分散させて得た合成スメクタイト水分散液（固形分2%）を、各々の固形分比が75/25となるように混合して、さらにイオン交換水を加えて固形分3%のガスバリアー性塗料を調製した。得られたガスバリアー性塗料を、二軸延伸ポリエチレンテレフタ

レートのフィルム（E5100、東洋紡績（株）製、厚さ12 μm ）のコロナ処理表面に、メイヤーバーを用いて乾燥後のガスバリアー層の厚さが0.2 μm （塗工量約0.4 g/m^2 ）になるように塗工し、100℃で2分間乾燥してガスバリアー層を形成した。次いで、酸変性SBR（S1X2、酸変性スチレン-ブタジエンラテックス、Tg12℃、ゲル分率79%、固形分50%）をイオン交換水を用いて5%に希釈したものを、メイヤーバーを用いて乾燥後の塗工量が0.4 g/m^2 になるようにガスバリアー層上に塗工し、100℃2分間乾燥してオーバーコート層を形成してガスバリアー性積層体を形成した。

【0133】＜実施例2＞二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚さ25 μm ）のコロナ処理表面に、ポリエチレンイミン（エポミンP-1000、30%ポリエチレンイミン樹脂の水溶液を水で3%に希釈した水溶液、分子量70,000、比重1.04、アミン価18（ $\text{mgeq}/\text{g} \cdot \text{solid}$ ）、アミン比1級/2級/3級=25/50/25、日本触媒（株）製）の水溶液とPVA（PVA117、ケン化度99%、完全けん化PVA、重合度1700、（株）クラレ製）の3%水溶液を、ポリエチレンイミンとPVAの固形分質量比が10/90になるように混合して得たアンカー用塗料（固形分3%）を、乾燥後の膜厚が0.2 μm となるよう塗工し、80℃の熱風乾燥機で2分乾燥してアンカー層を形成した。実施例1と同様に作製した珪酸リチウム塩水溶液（固形分 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ として4%）に、合成スメクタイト（ルーセントタイトSWN、固形分91%、平均粒子径30～50nm、コープケミカル（株）製）をイオン交換水にホモミキサーで30分以上分散させて得た合成スメクタイト水分散液（固形分2%）を、各々の固形分比が75/25となるように混合し、更にイオン交換水を加えて珪酸リチウム塩と合成スメクタイトを合わせた固形分が3%である水系液を調製した。酸化ホウ素（ B_2O_3 、和光純薬（株）製）とイオン交換水を使用して酸化ホウ素の3%水溶液を作製した。酸化ホウ素固形分と、珪酸リチウムと合成スメクタイトを合わせた固形分の比が20/100（酸化ホウ素の固形分20質量部、珪酸リチウムと合成スメクタイトの合計固形分が100質量部）になるように、上記酸化ホウ素3%水溶液を、珪酸リチウムと合成スメクタイトの固形分3%水系液に攪拌しながら添加、更に30分間攪拌してガスバリアー性塗料とした。得られたガスバリアー性塗料を、前述のアンカー層上に、メイヤーバーを用いて乾燥後のガスバリアー層の厚さが0.2 μm になるように塗工し、100℃で2分間乾燥して第一のガスバリアー層を得た。次いで、イオン交換水を用いてSBR（OX1060、Tg8℃、ゲル分率70%、酸及びカチオン性モノマーで変性されたスチレン-ブタジエンラテックス、固形分50%、日本ゼオン（株）製）の5%水溶液を調製し、オーバーコ

ート塗料とした。オーバーコート塗料をガスバリアー層上にメイヤーバーを用いて塗工量が 0.4 g/m^2 となるように塗工して 100°C 2分間乾燥してオーバーコート層を形成しガスバリアー性積層体を得た。

【0134】＜実施例3＞二軸延伸ポリプロピレンフィルム（厚さ $25 \mu\text{m}$ ）のコロナ処理表面に、ポリエチレンイミン（エポミンP-1000、30%ポリエチレンイミン樹脂の水溶液を水で3%に希釈した水溶液、分子量70,000、比重1.04、アミン価 $18 \text{ (mgeq/g} \cdot \text{solid)}$ 、アミン比 1級/2級/3級 $=25/50/25$ 、日本触媒（株）製）の水溶液とPVA（PVA117、ケン化度99%、完全けん化PVA、重合度1700、（株）クラレ製）の3%水溶液を、ポリエチレンイミンとPVAの固形分質量比が $10/90$ になるように混合して得たアンカー用塗料（固形分3%）を乾燥後の膜厚が $0.2 \mu\text{m}$ となるよう塗工し、 80°C の熱風乾燥機で2分乾燥してアンカー層を形成した。次いで、実施例1と同様に作製した珪酸リチウム塩水溶液（固形分 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ として4%）に、実施例2と同様に作製した合成スメクタイト水分散液（固形分2%）を、各々の固形分比 $90/10$ で混合し、更にイオン交換水を加えて、珪酸リチウムと合成スメクタイトを合わせた固形分が3%である水系液を調製した。四ホウ酸アンモニウム四水和物（ $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、和光純薬（株）製）とイオン交換水を使用して四ホウ酸アンモニウム水溶液（四ホウ酸アンモニウムとして固形分3%）を作製した。四ホウ酸アンモニウムの固形分と、珪酸リチウムと合成スメクタイトを合わせた固形分の比が $5/100$ （四ホウ酸アンモニウムの固形分15質量部、珪酸リチウムと合成スメクタイトの合計固形分が100質量部）になるように、上記四ホウ酸アンモニウム水溶液を、珪酸リチウムと合成スメクタイトの3%水系液に攪拌しながら添加し、更に30分間攪拌した。上記3%水系液に、エポキシ系シランカップリング剤（KBM403、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、信越化学（株）製）をイオン交換水で希釈して得た3%水溶液を、エポキシ系シランカップリング剤の固形分と珪酸リチウムと合成スメクタイトの固形分の比が $20/100$ になるように添加し、更に攪拌して3%水溶液とし、ガスバリアー性塗料とした。ガスバリアー性塗料を、前記アンカー層上に、メイヤーバーを用いて、乾燥後のガスバリアー層の厚さが $0.2 \mu\text{m}$ になるように塗工し、 100°C で2分間乾燥してガスバリアー層を形成した。イオン交換水を用いてSBR（S1X2、酸変性スチレン-ブタジエンラテックス、 $\text{Tg } 12^\circ\text{C}$ 、ゲル分率79%、固形分50%）を希釈し固形分4%のSBR水性液を調製した。この4%SBR水性液に、カチオン性樹脂（スミレーズレジ302、ポリアミンポリ尿素樹脂、住友化学工業（株）製、固形分60%）の4%水溶液（イオン交換水で希釈）をSBRに対

して5質量部添加し攪拌することでオーバーコート用塗料を作製した。得られたオーバーコート用塗料をメイヤーバーで乾燥後の膜厚が $0.2 \mu\text{m}$ になるように塗工し、熱風乾燥機を用いて 100°C 2分間乾燥し、ガスバリアー性積層体を得た。

【0135】＜実施例4＞実施例3と同様にアンカー層とガスバリアー層を形成した。イオン交換水を用いて両性SBR（OX1060、 $\text{Tg } 8^\circ\text{C}$ 、ゲル分率70%、酸及びカチオン性モノマーで変性されたスチレン-ブタジエンラテックス、固形分50%、日本ゼオン（株）製）の5%水溶液を調製した。別に、酸化ホウ素（ B_2O_3 、和光純薬（株）製）とイオン交換水を使用して酸化ホウ素の5%水溶液を作製した。両性SBRの5%水溶液と酸化ホウ素の5%水溶液をそれぞれの固形分で $100/20$ （両性SBR/酸化ホウ素）になるように混合してオーバーコート用塗料を調製した。オーバーコート用塗料をガスバリアー層上にメイヤーバーを用いて乾燥後の塗工量が 0.4 g/m^2 になるように塗工し、 100°C で2分間乾燥し、ガスバリアー性積層体を得た。

【0136】＜実施例5＞両性SBRの代わりにナイロン樹脂エマルジョン（住友精化（株）製、セボルジョンPA150、固形分40%、融点 $85-90^\circ\text{C}$ 、粒子径 $2 \mu\text{m}$ ）を用いたこと以外は実施例4と同様にしてガスバリアー性積層体を得た。

【0137】＜実施例6＞両性SBRの代わりにポリウレタン樹脂（第一工業製薬（株）製、スーパーフレックス600、ポリエーテル系ポリウレタン樹脂エマルジョン、固形分25%、粒子径 10 nm 、 $\text{Tg } 70^\circ\text{C}$ ）を用いたこと以外は実施例4と同様にしてガスバリアー性積層体を得た。

【0138】＜比較例1＞オーバーコート塗料としてPVA117の3%水溶液としたこと以外は実施例1と同様にしてガスバリアー性積層体を得た。

【0139】＜比較例2＞オーバーコート塗料としてPVA117の3%水溶液を使用したこと以外は実施例2と同様にしてガスバリアー性積層体を得た。

【0140】＜試験方法＞

1) 酸素透過度

JIS-K-7126 B法（等圧法）で塗工面を酸素検出器側にして 23°C 90%RH条件で測定した（酸素透過度測定装置：OX-TRAN100型、MOCON社製）。酸素透過度はサンプルをセットして24時間後の値を酸素透過度とした。酸素透過度は $50 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 以下が好ましく、 $40 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 以下がより好ましく、 $30 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 以下が更に好ましい。

2) 密着性評価

ウレタン系接着剤（タケラックA-971、固形分50%、武田薬品工業（株）製）36質量部とイソシアネート系接着剤（タケネートA-3、固形分75%、武田薬品工業（株）製）3質量部を酢酸エチル61部に添加し

攪拌し接着剤塗料（固形分 20%、ウレタン／イソシアネート＝90／10質量部）を作製した。接着用塗料をガスバリアー性積層体上に乾燥後の固形分が 10 g/m² になるようにメイヤーバーで塗布、70℃で 20 秒間乾燥し接着剤層を形成した。接着剤層と 25 μm 厚さのナイロンフィルム（ON-25、（株）ユニチカ製）のコロナ処理面を重ね合せ、25 g f/cm² の荷重で 40℃24 時間エージング処理を行い、ガスバリアー性積層体とナイロンフィルムの積層体を得た。該積層体のナイロンフィルムとガスバリアー性積層体を 15 mm 巾で 10 スリットし、180℃ピール強度（U 字強度、オーバー＊

＊コート層とガスバリアー層間の接着強度）を測定した。引張速度は 30 m/min で、測定点数は 7 点として最大値と最小値を除いた 5 点の平均値を密着強度とした。密着強度は 0.5 N/15 mm 以上であれば必要上十分な強度を有するが、1 N/15 mm 以上であれば更に好ましい。密着強度は 40℃24 時間エージングしたサンプルを 23℃50%RH あるいは 40℃90%RH に 24 時間放置したものも測定した。

【0141】

【表 1】

	基材	アダー	ガスバリアー層	オーバーコート層	酸素透過度 cc/nf・24hr	密着強度 N/15mm 23℃50%/40℃90%
実施例						
1	PET	なし	Li35/SWN	S1X2	25	3.0/0.8
2	OPP	PEI/PVA	Li35/SWN/B ₂ O ₃	OK1060	14	3.1/2.9
3	OPP	PEI/PVA	Li35/SWN/四ホ/KBM	S1X2/カチオン	10	3.3/3.0
4	OPP	PEI/PVA	Li35/SWN/四ホ/KBM	OK1060/B ₂ O ₃	12	1.5/0.8
5	OPP	PEI/PVA	Li35/SWN/四ホ/KBM	ナイロン/B ₂ O ₃	11	2.0/1.5
6	OPP	PEI/PVA	Li35/SWN/四ホ/KBM	ポリウレタン/B ₂ O ₃	12	1.8/1.4
比較例						
1	PET	なし	Li35/SWN	PVA117	28	1.2/0.1
2	OPP	PEI/PVA	Li35/SWN/B ₂ O ₃	PVA117	14	0.8/0.1

Li35：珪酸リチウム

SWN：合成スメクタイト

B₂O₃：酸化ホウ素

四ホ：四ホウ酸アンモニウム

KBM：エポキシ系シランカップリング剤

PEI：ポリエチレンイミン

S1X2：酸変性 SBR

OK1060：両性 SBR

カチオン：カチオン性樹脂

【0142】

【発明の効果】本発明によって、高湿度条件下においても優れたガスバリアー性を有し、密着性が向上し、包装※30

※用材料として好適なガスバリアー性積層体を提供することが可能となった。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F006 AA35 AB72 AB74 AB76 AB77
BA05 CA07 DA04
4F100 AA03B AA04C AA07C AA08C
AA20B AA31C AC03B AC05B
AK01C AK07A AK12C AK12J
AK25C AK25J AK41C AK42A
AK46C AK51C AK73C AL01C
AT00A BA03 BA07 BA10A
BA10C CA13B EJ38A GB15
GB23 GB66 JB06C JD02B
JK06 JL00